

SÉRIE A, N° 2254

N° D'ORDRE :

3125

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PAUL GESTEAU,

*Membre de l'Académie de Pharmacie,
Assistant à la Faculté de Pharmacie de Paris.*

1^{re} THÈSE. — MESURES QUANTITATIVES DANS LE DOMAINE DE L'ULTRA-VIOLET MOYEN. APPAREILLAGE. MÉTHODES. APPLICATIONS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *Mai 1949* devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS

Président.

A. ARNULF

L. PIAUX

} Examinateurs.

1949

SÉRIE A, N° 2254
N° D'ORDRE :
3125

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PAUL GESTEAU,

*Membre de l'Académie de Pharmacie,
Assistant à la Faculté de Pharmacie de Paris.*

1^{re} THESE. — MESURES QUANTITATIVES DANS LE DOMAINE DE L'ULTRA-VIOLET MOYEN. APPAREILLAGE, MÉTHODES, APPLICATIONS.

2^e THESE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 11 mai 1949 devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS

Président.

A. ARNULF

L. PIAUX

} Examinateurs.

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM	T Botanique.	CHAUDRON	 T Chimie appliquée.
G. JULIA	 T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	WYART	 T Minéralogie.
A. DENJOY	 T Théorie des Fonctions, et Topologie.	TEISSIER	 T Zoologie.
L. LUTAUD	 T Géographie physique et géologie dynamique.	MANGENOT	 T Biologie végétale.
E. DARMOIS	.. T Enseignement de Physique.	P. AUGER	 T Physique quantique et relativité.
Robert LÉVY	.. T Physiologie comparée.	MONNIER	 Physiologie générale.
Henri VILLAT	.. T Mécanique des fluides et applications.	PIVETEAU	 Géologie.
Ch. JACOB	 T Géologie.	ROCARD	 T Physique.
P. PASCAL	 T Chimie générale.	H. CARTAN	 Calcul différentiel.
M. FRÉCHET	.. T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	SCHAEFFER	 T Physiologie des fonctions.
M ^{me} RAMART-LUCAS	.. T Chimie organique.	LAFFITTE	 Chimie (P.C.B.).
FOCH	 T Mécanique physique et expérimentale.	FAVARD	 Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
PAUTHENIER	.. T Electrotechnique générale.	COULOMB	 T Physique du globe.
De BROGLIE	.. T Théories physiques.	M ^{lle} COUSIN	.. Biologie animale (P.C.B.).
JOB	 T Chimie générale.	CHRÉTIEN	 Chimie (P.C.B.).
PRENANT	 T Anatomie et Histologie comparées.	DRACH	 Zoologie.
COMBES	 T Physiologie végétale.	KASTLER	 Physique.
GARNIER	 T Géométrie supérieure.	CHATELET	 T Arithmétique et théorie des nombres.
PÉRÈS	 T Mécanique rationnelle.	EPHRUSSI	 T Génétique.
HACKSPILL	 T Chimie minérale.	WURMSER	 T Biologie physico-chimique.
LAUGIER	 T Physiologie générale.	BAUER	 T Chimie - Physique.
TOUSSAINT	.. T Technique Aéronautique	RIVIERE	 Géologie (P.C.B.).
M. CURIE	 T Physique (P.C.B.).	GAUTHERET	.. Biologie Végétale (P.C.B.).
G. RIBAUD	.. T Hautes températures.	LUCAS	 Physique.
CHAZY	 T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	MAX MORAND	.. Physique.
CROZE	 T Physique théorique et physique céleste.	ARNULF	 Optique appliquée.
DUPONT	 T Théories chimiques.	A. THOMAS	.. Evolution des êtres organisés.
VALIRON	 I Calcul différentiel et Calcul intégral.	SOLEILLET	.. Physique.
BARRABÉ	 T Géologie structurale et géologie appliquée.	FORTIER	 Mécanique expérimentale des fluides.
VAVON	 T Analyse et mesures chimiques.	DANJON	 T Astronomie.
G. DARMOIS	.. T Mathématiques générales	FROMAGEOT	 Chimie Biologique.
Jacques BOURCART	 Géographie physique et Géologie dynamique.	LAPORTE	 Physique générale et Radioactivité.
AUBEL	 T Chimie biologique.	JANET	 Mathématiques générales
M ^{me} JOLIOT-CURIE	.. T Chimie générale et Radioactivité.	PETIT	 T Biologie maritime.
PLANTEFOL	 T Botanique.	QUENEY	 T Météorologie et dynamique atmosphérique.
CABANNES	 T Recherches physiques.	GALLIEN	 Biologie animale (PCB)
GRASSÉ	 T Evolution des êtres organisés.	RICHORN	 Biologie végétale (PCB)
PRÉVOST	 Chimie organique.	DE CUGNAC	 Biologie végétale (PCB)
BOULIGAND	 T Application de l'analyse à la Géométrie.	LAVAL	 Physique (P.C.B.).
		M ^{lle} CAUCHOIS	.. Chimie-Physique.
		THELLIER	 Physique du Globe.
		AUDUBERT	 Electrochimie.
		L'HÉRITIER	.. Génétique.
		PONCIN	 Mécanique des Fluides.
		THIERY	 T Mécanique appliquée.

Secrétaire CH. MONIER



A Monsieur E. DARMOIS
Professeur à la Faculté des Sciences
qui a bien voulu accepter la pré-
sidence de mon jury de thèse,
Hommage de respectueuse gratitude.

A Monsieur A. ARNULF
Professeur à la Faculté des Sciences
pour les précieux conseils qu'il
m'a donnés,

Hommage très respectueux.

A Monsieur L. PIAUX
Maître de Conférences à la Faculté des Sciences
qui a bien voulu s'intéresser à mon
travail et faire partie de mon jury,

Hommage reconnaissant.

A Monsieur R. FABRE

Doyen de la Faculté de Pharmacie de Paris

qui a dirigé mes premiers pas dans
l'analyse spectrale,

Témoignage de ma très respectueuse
et sincère affection.

A la mémoire de mes Maîtres

Ch. FABRY et E. TASSILLY

en souvenir de l'aide qu'ils m'ont
apportée dans la réalisation de ce
travail,

Témoignage de profonde gratitude

I N T R O D U C T I O N

Dès 1920, Mr le Doyen FABRE, m'ayant montré l'intérêt que présentait en Toxicologie l'étude des spectres d'absorption dans l'ultra-violet, je m'initiais à la mise en pratique des méthodes utilisées à cette époque par Victor HENRI et ses collaborateurs.(1)

Je ne tardais pas à me rendre compte à la fois de l'extrême sensibilité de ce nouveau procédé analytique et de la difficulté d'obtenir facilement et rapidement des résultats précis.

L'obtention d'un spectrogramme susceptible d'une interprétation fructueuse, nécessitait la prise de nombreux clichés, pour déterminer les concentrations, les temps de pose correspondant au produit étudié, aux émulsions, aux sources et à l'appareillage utilisés.

L'interprétation d'un spectrogramme ainsi réalisé était longue et pénible et demandait une grande expérience.

Amené à utiliser pour la diagnose et le dosage de produits médicamenteux d'autres phénomènes physiques (spectres d'émission, de fluorescence, pouvoir et dispersion rotatoires) j'ai pensé que des mesures de ces propriétés dans le domaine ultra-violet présentaient un grand intérêt en permettant l'étude d'un plus grand nombre de corps ou en augmentant la précision des résultats obtenus.

Le but de ce travail est donc la réalisation d'un appareillage simple, peu encombrant, robuste et de maniement commode permettant, grâce à l'utilisation de techniques faciles à mettre en oeuvre et éliminant au maximum les causes d'erreurs expérimentales, d'obtenir facilement, rapidement et avec une précision suffisante, par des mesures de ces divers phénomènes optiques dans l'ultra-violet, des résultats analytiques qui ne pourraient être obtenus par des méthodes chimiques, qu'au prix de manipulations longues et difficiles.

Ce sont, en effet, le prix et la manipulation délicate des appareils, les difficultés d'obtention et d'interprétation des spectrogrammes qui ont empêché l'utilisation de ces mesures à des fins analytiques courantes, et restreint leur mise en oeuvre.

Dans le domaine de l'absorption, le but principal des recherches effectuées a été d'établir les relations existantes entre les spectres d'absorption et la constitution de la molécule absorbante. C'est ainsi qu'un travail considérable a été effectué par Madame RAMART-LUCAS et ses collaborateurs, dont les résultats remarquables sont exposés dans le magistral chapitre que Madame RAMART-LUCAS a rédigé dans le Traité de Chimie Organique de GRIGNARD (2). Les travaux dont elle publie actuellement les résultats, montrent tout l'intérêt que présentent ces mesures dans la détermination de la structure exacte des molécules organiques.

D'autres chercheurs comme FABRE (3)(4), BRUSTIER (5)(6), ANDANT(7), PECHON (8), se sont intéressés à des applications ana-

lytiques, principalement dans le domaine toxicologique et pharmaceutique, mais les techniques utilisées étaient trop longues et trop délicates pour que leur utilisation puisse être envisagée pour une pratique courante.

L'intérêt de l'étude de la dispersion rotatoire a été mis en évidence par les remarquables travaux de COTTON et de DARMOIS et la lecture du chapitre que ce dernier a écrit sur cette question dans le Traité de Chimie Organique de GRIGNARD (9) met en lumière l'importance de cette mesure pour des recherches théoriques ou analytiques.

La plupart des travaux effectués sur la dispersion rotatoire basés sur l'application des diagrammes de DARMOIS (10) ont eu pour objet l'étude de l'acide tartrique (DARMOIS (11) BRUHAT (12)), de ses sels (DARMOIS (13) DESCAMPS (14) BRUHAT & LEGRIS (15, 16) de ses esters (LUCAS (17) de ses complexes (DARMOIS (18, 19, 20) DESCAMPS (21) .

D'autres mesures ont été effectuées sur le quartz (22, 23, 24).

L'étude de l'essence de térébenthine effectuée par DARMOIS (10) montre l'intérêt analytique de la détermination du rapport de dispersion pour caractériser une espèce chimique, et c'est pour quoi j'ai effectué de nombreuses mesures qui ont servi à la publication du CODEX 1937 de la Pharmacopée Française. Les résultats de certaines de ces mesures, concernant les alcaloïdes, ont été publiés lors du Congrès de Chimie Industrielle d'octobre 1934 (25).

L'examen de ces résultats montre une variation notable, mais peu importante, des rapports de dispersion, tantôt supérieurs tantôt inférieurs au chiffre théorique. Il met en évidence l'identité du rapport de dispersion de deux sels minéraux d'un même alcaloïde, bien que leurs pouvoirs rotatoires respectifs soient nettement différents (Nitrate et chlorhydrate de Pilocarpine). Enfin, on note une forte variation de dispersion entre la base et un sel d'acide organique absorbant (Eserine base et Salicylate d'Eserine).

Les anomalies de dispersion étant d'autant plus importantes que les radiations utilisées pour les mesures sont plus proches des bandes d'absorption, la mesure du pouvoir rotatoire dans l'ultra-violet devait permettre par la grandeur de la rotation observée et par la pente rapide de ses variations en fonction de la longueur d'onde, d'augmenter la précision et la sensibilité de ces mesures et de les rendre aptes à des applications analytiques intéressantes.

- La mesure de l'absorption a pour objet de déterminer,
- 1°) La longueur d'onde des radiations absorbées.
 - 2°) la valeur de ce phénomène pour chacune de ces radiations dans le but d'identifier les substances étudiées, d'en déterminer la structure ou la composition, d'en évaluer la quantité.

Ces résultats peuvent être obtenus soit par la mesure directe de l'absorption, soit par comparaison avec des substances étalons.

Lors du début de mes travaux, j'ai utilisé le spectrographe FERY. Cet appareil, conçu pour l'étude des spectres d'émission, donnait des spectres très étalés. La longueur de plaque disponible pour la mesure de l'absorption était trop faible pour qu'il soit possible d'obtenir sur une seule plaque un document utilisable intéressant l'ensemble des radiations.

Malgré une modification apportée à cet appareil, permettant l'inscription de 24 spectres successifs, l'étude de l'absorption d'une substance nécessitait la prise de nombreux clichés dont l'interprétation était rendue difficile par la hauteur très réduite de chaque spectre.

Les mesures ainsi réalisées étaient longues et coûteuses par suite des nombreuses manipulations qu'elles comportaient et de la grande consommation de plaques qu'elles exigeaient.

De plus, la précision de la mesure était discutable du fait de la prise de clichés successifs dans des conditions expérimentales difficiles à reproduire exactement et en raison des méthodes utilisées, basées sur la loi de SCHWARZSCHILD.

Le spectrographe automatique JOBIN et YVON (26) utilise des plaques de format réduit dont la plus grande dimension sert à l'étude de l'absorption. La réduction de la largeur du spectre n'est pas un inconvénient majeur car les bandes d'absorption sont généralement assez larges. D'autre part, par agrandissement du spectrogramme, la détermination des longueurs d'onde peut être relativement précise.

Mais, par contre, cet appareil ne donne pas, lui non plus, des mesures quantitatives absolues et pour des mesures analytiques il y a lieu de procéder par comparaison avec des solutions étalons.

Cependant, cet appareil permet de déterminer rapidement et à peu de frais, les conditions optima pour l'obtention de clichés interprétables dans toute l'étendue du spectre.

L'interprétation des spectrogrammes ainsi obtenus était longue, pénible, et peu précise par mesure visuelle (détermination au microscope de la position et de la valeur des noircissements) ou coûteuse et délicate (emploi de microphotomètres).

Au cours de ces dernières années, des appareils à cellules photo-électriques ont été réalisés. Ces appareils sont en général très coûteux et pour de multiples raisons qui seront exposées dans un prochain chapitre, leur utilisation dans le but envisagé présente de nombreux inconvénients.

La mesure du pouvoir et de la dispersion rotatoires dans l'ultra-violet a été effectuée en France, à l'aide de divers appareils.

Les uns, réalisés par BRUHAT et ses collaborateurs sont basés sur l'obtention de 2 plages d'éclairement égales, enregistrées soit sur plaque photographique (27), soit par cellules photoélectriques (28-29) produites par la rotation convenable d'un analyseur. Le phénomène est étudié successivement dans diverses radiations du spectre ultra-violet. La précision obtenue est grande mais les mesures sont longues et délicates.

Elles nécessitent l'emploi de microphotomètre.

Enfin ces appareils ne donnent pas immédiatement une vue d'ensemble du phénomène étudié, indispensable pour choisir rapidement les radiations présentant le plus d'intérêt dans le but analytique poursuivi.

Celui de COTTON et DESCAMPS (30) présente l'avantage de donner un spectrogramme mettant en évidence l'allure du phénomène dans toute l'étendue du spectre et permettant par une interprétation facile la mesure du pouvoir rotatoire et de sa dispersion.

Mais il est encombrant, de réalisation mécanique et optique difficile et coûteuse et de mise en oeuvre délicate.

Il convenait parfaitement pour des mesures effectuées par des physiciens aussi avertis que leurs auteurs, mais son prix, ses dimensions, la durée des mesures, les difficultés de réglage, le prix de revient élevé des spectrogrammes, empêchaient d'en envisager l'utilisation pour des mesures analytiques susceptibles d'être effectuées d'une façon courante dans des laboratoires non spécialisés.

Il était donc utile, pour rendre pratiques ces mesures qui présentent du point de vue analytique un intérêt considérable, de réaliser un appareillage robuste, peu encombrant, peu coûteux, de mise en oeuvre facile et de mettre au point des techniques permettant d'en obtenir des résultats suffisamment précis grâce à des méthodes d'interprétation rapides et peu onéreuses.

C'est dans ce but que j'ai effectué ce travail dans lequel seront exposés :

- les divers éléments susceptibles d'être employés.
- les appareillages réalisés.
- les mesures qu'ils permettent d'effectuer.

GENERALITES SUR L'ANALYSE SPECTRALE

Les éléments constitutifs d'un appareillage pour l'étude spectrale sont :

- Les sources de radiations.
- Les appareils dispersifs.
- Les organes récepteurs.

auxquels s'adjoignent selon le but poursuivi :

- des dispositifs de gradation de lumière.
- des dispositifs polarisants.

Nous allons examiner successivement les divers éléments utilisables dans le domaine du proche ultra-violet (4.000-2.000 Å°)

SOURCES -

Les sources de radiations généralement utilisées sont l'arc, l'étincelle et la décharge dans une atmosphère gazeuse.

L'arc et l'étincelle sont surtout employés dans l'étude des spectres d'émission. Leur instabilité, la variation de la répartition de l'énergie suivant la nature du courant d'alimentation rendent peu sûre leur utilisation en analyse quantitative, à moins que l'on emploie des dispositifs tels que des bi-réfringents permettant d'obtenir, à partir de la même source, deux faisceaux d'intensité égale sur lesquels on effectue des mesures comparatives. Mais cette condition complique beaucoup la réalisation optique de l'appareillage et en augmente considérablement le prix.

La décharge en atmosphère gazeuse présente l'avantage d'une plus grande fixité de la source. Après une période de mise en route pendant laquelle s'établit un régime de marche normale, l'intensité des radiations émises atteint une valeur constante et stable, à la condition que les tensions d'alimentation ne varient pas sensiblement au cours de la mesure.

C'est à ce type de sources que nous aurons recours de préférence.

Nous utiliserons donc :

- 1°) Une lampe à vapeur de mercure en quartz soit pour l'obtention d'un spectre de référence pour l'étalonnage en longueur d'onde, soit pour l'étude de phénomènes dans des radiations bien définies.
- 2°) Une lampe à hydrogène type CHALONGE-LAMBREY, donnant un spectre continu dans l'ultra-violet.

Dans la majorité des cas, il suffira d'observer pendant la durée de la mesure un ampèremètre indiquant l'intensité du courant débité dans la source, et éventuellement de maintenir cette intensité constante par la manœuvre du noyau d'une self à fer.

Pour des mesures plus précises, il est possible d'obtenir une auto-régulation de l'intensité de la source en l'alimentant par un dispositif à thyratrons, identique à celui que nous avons réalisé pour un thermostat perfectionné (31).

APPAREILS DISPERSIFS.

Les appareils dispersifs utilisables sont les réseaux et les prismes.

Les bons réseaux sont coûteux, de fabrication étrangère et à peu près introuvables sur le marché français.

Par contre, leur dispersion est pratiquement égale dans toute l'étendue du spectre.

Les prismes donnent un spectre où la dispersion varie suivant les régions observées, devenant d'autant plus grande que la longueur d'onde est plus courte, ce qui nécessite un étalonnage de ce spectre. Mais ils sont de construction facile et de prix abordable.

Ce spectre peut être simultanément examiné dans toute son étendue (spectrographes). D'autres dispositifs (monochromateurs) permettent d'isoler successivement du spectre total les radiations que l'on désire plus spécialement étudier ou utiliser.

Ces derniers dispositifs, très utiles pour l'étude de la fluorescence et de l'effet RAMAN, ne semblent pas recommandables pour l'étude de l'absorption, et de la dispersion rotatoire.

En effet, ils ne donnent pas la possibilité de mesurer au même instant le phénomène étudié dans toute l'étendue du spectre, inconvénient grave lorsqu'on étudie des substances décomposables par l'action des U.V. car, dans ce cas, les résultats obtenus peuvent varier suivant la durée des mesures.

ORGANES RECEPTEURS.

Deux types de récepteurs peuvent être utilisés :

- 1) Les cellules photoélectriques.
- 2) Les émulsions photographiques.

Les cellules photoélectriques, sensibilisées aux U.V. par l'adjonction de substances fluorescentes, sont depuis plusieurs années très utilisées dans ce genre de mesures. Jointes à des monochromateurs, elles permettent de mesurer directement en valeur absolue les densités des substances étudiées et d'établir les courbes d'absorption, rapidement et avec précision.

Cependant ces récepteurs ne sont pas exempts de critiques.

Tout d'abord, l'intensité du courant photoélectrique est très faible, car les sources utilisées sont peu puissantes. Pour être notables, ces courants doivent donc être soit reçus par des galvanomètres très sensibles et, par suite, coûteux et fragiles, soit amplifiés par des tubes électroniques, ou reçus dans des systèmes intégrateurs, ce qui augmente considérablement le prix de ces appareillages et les rend plus délicats à manier.

La sensibilité des cellules est d'autre part très variable, suivant la substance fluorescente utilisée et les radiations étudiées.

On utilise, le plus souvent, deux cellules montées en opposition, recevant chacune un faisceau de radiations que l'on modifie par des dispositifs appropriés, jusqu'à l'obtention d'un courant nul. Cela nécessite l'utilisation de deux cellules parfaitement identiques dont les caractéristiques (sensibilité, fatigue, vieillissement) soient exactement semblables ce qui n'est qu'exceptionnellement réalisable.

Les émulsions photographiques utilisent l'action photochimique des radiations. Cette action est fonction de l'énergie frappant l'émulsion, c'est-à-dire de l'intensité de la radiation et de la durée de l'exposition. Il est donc possible d'observer un noircissement appréciable avec des sources de faible intensité, en utilisant un temps de pose suffisant; mais l'utilisation de ces récepteurs nécessite l'observation de conditions expérimentales bien définies si l'on veut obtenir des résultats quantitatifs avec une précision suffisante.

L'étude du noircissement des émulsions photographiques a fait l'objet de nombreux travaux. Si nous considérons les variations du noircissement en fonction de l'éclairement, nous voyons qu'il faut un éclairement notable pour constater l'apparition d'un noircissement appréciable, variable selon les émulsions. Le logarithme de cet éclairement s'appelle le "seuil" de l'émulsion. Au fur et à mesure que l'éclairement augmente, le noircissement croît, d'abord lentement (zone de sous-exposition) puis la densité du noircissement obtenu varie proportionnellement au logarithme de l'éclairement (zone d'exposition normale). La pente de la partie rectiligne de la courbe ainsi obtenue (courbe de HURTER-DRIFFIELD) s'appelle le "coefficient de contraste" ou γ de l'émulsion. Enfin si l'éclairement augmente, on atteint la zone de surexposition où le noircissement croît très lentement, passe par un maximum puis décroît (zone de solarisation).

D'autre part le γ de l'émulsion varie avec les conditions de développement (nature du révélateur, température, durée).

Si l'éclairement demeurant constant l'on construit la courbe des variations de la densité du noircissement en fonction du logarithme du temps de pose, on obtient une courbe identique à la précédente mais le coefficient angulaire γ de la partie rectiligne n'est pas égal à γ mais légèrement inférieur. Le rapport γ'/γ s'appelle le coefficient de SCHWARZCHILD. Il varie notablement avec la longueur d'onde et rend inexactes les mesures basées sur l'obtention de noircissement identique, par variation du temps de pose, comme celles obtenues en appliquant la méthode de V. HENRY (1).

Il résulte de ces travaux, que pour que deux noircissements photographiques soient comparables dans des mesures d'intensités lumineuses, il faut utiliser une même émulsion, dans des conditions d'exposition et de développement identiques.

Il est également nécessaire d'attendre plusieurs heures après l'exposition, avant d'effectuer le développement, pour éviter des erreurs provenant de la formation de l'image latente.

La meilleure précision sera atteinte, si, sur la même plaque, on obtient, dans une région aussi petite que possible, par l'action d'un procédé mesurable, un noircissement égal à celui obtenu à l'aide du phénomène étudié.

Si nous considérons la courbe de variations du noircissement, nous voyons que nous pouvons utiliser, pour l'interprétation des clichés, soit le seuil de noircissement, soit la partie rectiligne de la courbe. Cette interprétation peut se faire soit visuellement, en considérant des noircissements égaux, soit à l'aide de microphotomètres à cellule ou à couple thermoélectrique qui donnent des renseignements précis sur la valeur relative de deux noircissements mais, à la condition de se placer dans la zone d'exposition correcte, ce qui est difficile à déterminer surtout lorsqu'on examine des spectres d'absorption où les noircissements observés varient très rapidement suivant la longueur d'onde et suivant l'intensité du phénomène étudié. L'emploi de microphotomètres, appareils d'ailleurs très coûteux et très délicats, peut donc conduire, dans des mains inexpérimentées, à des résultats erronés.

Comme on le voit, si l'on veut obtenir des résultats corrects, l'utilisation de la plaque photographique comme récepteur doit être entourée de multiples précautions. Mais ce genre de récepteur permet l'observation du spectre dans toute son étendue; il présente l'avantage de laisser un document impartial, pouvant être étudié à loisir et indispensable en cas d'expertise.

C'est pourquoi nous utiliserons ce récepteur en nous efforçant de réaliser des conditions de prise de clichés et d'interprétation, susceptibles de réduire au minimum les causes d'erreurs que nous venons d'envisager.

DISPOSITIFS de GRADATION des RADIATIONS.

Ainsi que nous venons de le voir, les récepteurs doivent être utilisés comme appareils de zéro. Il est donc nécessaire d'utiliser des dispositifs de gradation de la lumière pour rendre égaux les éclaircissements. Ces dispositifs doivent être neutres, c'est-à-dire présenter une densité égale pour toutes les radiations de la région spectrale étudiée.

De nombreux dispositifs ont été utilisés dans ce but.

Le coin photométrique ne peut être retenu. Les bons coins sont en verre, donc absorbent les radiations inférieures à 3.500A. De plus, bien qu'il soit possible d'obtenir des coins sur quartz par pulvérisation cathodique, leur stabilité et leur neutralité ne sont pas parfaites et nécessitent une vérification fréquente de leur étalonnage.

Le dispositif réalisé par FABRE et AMY (32) et constitué par des disques de quartz, disposés obliquement dans le faisceau,

présente sur le coin l'avantage d'être neutre et de ne dépendre que d'un phénomène physique (variation du facteur de transmission avec l'angle d'incidence). Mais il comporte de larges surfaces, difficilement nettoyables, sur lesquelles le dépôt de poussières et de buées peut amener des causes d'erreur.

L'emploi de toiles métalliques à mailles plus ou moins fines, recommandé par WINTHER (33) peut être également envisagé. Mais, de même que les deux procédés précédents, il nécessite l'introduction dans le faisceau d'une pièce optique supplémentaire. Les surfaces traversées par le flux varient d'une mesure à l'autre et il peut également en résulter des erreurs appréciables.

Le moyen de choix pour la gradation de la lumière est l'utilisation de phénomènes de polarisation. Pour cela on polarise la lumière incidente par un dispositif polariseur. On reçoit ensuite le faisceau sur un analyseur. L'intensité du flux émergent est alors fonction de l'angle des plans de section principale des deux polariseurs. On obtient ainsi un système d'absorption exactement réglable, neutre et stable. Une densité supplémentaire, causée accidentellement par des poussières se retrouvera dans des mesures successives et s'ajoutera constamment à la densité propre de l'appareillage, n'apportant ainsi aucune perturbation dans les résultats obtenus. Ce mode de réduction est plus coûteux que les dispositifs précédemment cités, mais il présente sur eux de tels avantages pour la précision des mesures que nous le retiendrons d'autant plus qu'il va nous permettre d'effectuer l'étude de nombreux phénomènes optiques.

Nous n'avons envisagé jusqu'alors que les dispositifs permettant d'affaiblir le flux incident, de manière à le rendre égal à celui obtenu après passage à travers une substance absorbante.

L'égalité des deux flux peut être également obtenue en modifiant l'épaisseur de la substance absorbante traversée par le faisceau, de manière à obtenir une intensité égale à celle que produit soit un absorbant neutre de densité connue, soit une solution étalon sous une épaisseur fixe.

Dans cet ordre d'idée, ont été utilisées : des cuves à épaisseur réglable (tube de BALY, cuves JOBIN et YVON), des cuves à épaisseurs fixes et croissantes (cuves à échelons), des cuves à épaisseur variable commandée par le déplacement du châssis porte-plaque réalisée par ANDANT (34) et utilisées par JOBIN et YVON, sous une autre forme dans leur spectrographe automatique (26). Ces dispositifs, à épaisseur progressivement croissante, présentent un grand intérêt dans le but que nous envisageons, et nous les utiliserons lors de la réalisation de notre appareillage.

Enfin il est possible d'agir sur la surface du flux (fente à progression logarithmique). Mais dans ce cas, les mesures sont effectuées dans des parties différentes d'un flux dont l'homogénéité est pratiquement difficile à réaliser. Pour les mêmes raisons, nous n'utiliserons pas des disques tournants à échancrures logarithmiques.

DISPOSITIFS pour l'Etude de la Polarisation Rotatoire.

Pour étudier la polarisation rotatoire, il est nécessaire de disposer d'éléments, l'un polarisant la lumière incidente appelé polariseur, l'autre destiné à déterminer le plan de polarisation de la lumière émergente, appelé analyseur. Ces deux organes sont pratiquement constitués par des cristaux biréfringents convenablement taillés et disposés de telle sorte que le rayon le plus dévié soit éliminé par réflexion totale sur une substance transparente d'indice convenable. Parmi les nombreux types de polariseurs, il y en a peu qui puissent être utilisés dans le domaine ultra-violet, par suite de l'absorption notable pour ces radiations, de la substance intercalaire ou de son altération possible sous l'action de ces rayonnements. Le prisme de GLAN présente, pour la réalisation de notre appareillage de nombreux avantages : il est à champ normal et la substance intercalaire (eau glycinée) est perméable à toute la région spectrale que nous désirons étudier, tout en présentant une grande stabilité. Nous porterons donc notre choix sur ce type de polariseur.

Plusieurs méthodes peuvent être employées pour déterminer la position du plan de polarisation de la lumière parvenant à l'analyser. Rappelons tout d'abord la loi de MALUS : Si I désigne l'intensité du faisceau à la sortie du polariseur, i l'intensité à la sortie de l'analyseur et α l'angle que font les plans de section principale des deux prismes, on a la relation :

$$i = I \cos^2 \alpha$$

d'où il résulte que si $\alpha = 90^\circ$ (nicols croisés) $i = 0$

Si entre deux prismes croisés, on intercale un corps doué de pouvoir rotatoire, le plan de polarisation de la lumière parvenant de l'analyseur aura tourné et l'intensité du faisceau à la sortie de l'analyseur sera d'autant plus grande que l'action du corps actif aura été plus importante. Pour annuler l'intensité du faisceau à la sortie de l'analyseur, il faudra faire tourner celui-ci d'un angle égal à celui produit par l'action de la substance étudiée.

Pratiquement, la détermination précise de la position de croisement parfait est très difficile à effectuer par suite de la faible sensibilité des récepteurs, variable d'ailleurs avec la longueur d'onde des radiations étudiées.

C'est pourquoi on a imaginé des dispositifs (lames demi-onde, lame active ou prisme de LIPPICH, ce dernier utilisable quelle que soit la longueur d'onde de la radiation utilisée) transformant le faisceau émergent du polariseur, en deux faisceaux polarisés symétriquement et permettant l'observation de deux plages égales lorsque l'analyseur est en position de croisement parfait.

On effectue ainsi des mesures très précises et c'est sur ce principe que BRUHAT et ses collaborateurs ont réalisé les divers appareillages dont nous avons parlé antérieurement.

Une autre méthode consiste à déterminer les positions de

l'analyseur donnant des éclaircissements égaux, de part et d'autre, de la position d'extinction. La moyenne arithmétique des angles ainsi obtenus donne la position de croisement parfait. Cette méthode ne peut être utilisée que si la source est rigoureusement constante pendant la durée des mesures. Elle a été utilisée par COTTON et DESCAMPS dans l'appareillage que nous avons déjà signalé. Elle est plus rapide que la précédente, d'interprétation plus facile et pour ces raisons nous l'utiliserons pour nos mesures.

CONCLUSION.

Pour les mesures que nous nous proposons d'effectuer, nous réaliserons donc un appareillage comprenant :

comme sources :

- une lampe à hydrogène et une lampe à vapeur de mercure, à cause de leur stabilité,

comme appareil dispersif :

- un spectrographe à prisme permettant d'observer le phénomène étudié au même instant dans toute l'étendue du spectre.

comme organe récepteur :

- l'émulsion photographique, donnant un document incontestable.

comme dispositif de gradation :

- un système de deux polariseurs (prismes de GLAN) évitant l'introduction au cours des mesures de pièces optiques diverses.

comme dispositif polariseur :

- deux prismes de GLAN par suite de leur grande luminosité, de leur perméabilité aux U.V. et de leur stabilité.

Nous nous efforcerons de réaliser un appareillage, simple, peu encombrant, robuste, de manipulation facile, permettant par l'emploi de méthodes éliminant le plus possible les causes d'erreur, l'obtention et l'interprétation de spectrogrammes susceptibles de donner des résultats analytiques intéressants, rapidement, économiquement et avec une précision suffisante.

APPAREILLAGES REALISES (35)

A - OBTENTION DES SPECTROGRAMMES

I - Principe de l'Appareillage.

Les remarques que nous avons faites sur la difficulté de se placer dans une zone de noircissement, correspondant soit au seuil de l'émulsion, soit aux conditions d'exposition normale, nous ont amené à envisager un dispositif permettant d'enregistrer non des valeurs de noircissement fixes, mais des valeurs progressivement décroissantes, soit par l'action de la substance étudiée soit par celle du dispositif de gradation. Afin de rendre cette progression facile et régulière, nous avons couplé le déplacement de la plaque et de la cuve à épaisseur variable, comme dans les dispositifs déjà signalés. Nous avons rendu solidaires le déplacement de la plaque et la rotation du polariseur, disposition qui, à ma connaissance, n'avait pas été réalisée jusqu'alors.

Enfin, nous avons disposé la paire de polariseurs de manière à pouvoir effectuer également des mesures de pouvoir rotatoire les prismes de Glan pouvant servir, soit comme réducteurs de lumière, soit comme dispositif polariseur.

Nous avons donc conçu et réalisé un appareil dont la figure I donne le schéma de principe.

La source S est placée au foyer d'une lentille L₁ qui donne un faisceau parallèle. Celui-ci traverse le système des 2 prismes de Glan P et A, la substance à étudier judicieusement placée; puis il est concentré sur une fente F, placée au foyer d'une seconde lentille L₂. Le faisceau issu de la fente est repris par une 3ème lentille L₃, qui le rend parallèle, puis traverse un prisme de Cornu en quartz. Le spectre obtenu est repris par une 4ème lentille L₄ qui en donne une image réelle et plane, venant impressionner la plaque photographique.

Le prisme de Glan P peut tourner autour d'un axe horizontal et la distance qui le sépare du prisme A est suffisante pour que l'on puisse placer entre eux un tube polarimétrique de longueur convenable.

Un moteur synchrone à réducteur de vitesse M permet le déplacement d'un chassis porte-plaque, à une vitesse rigoureusement uniforme, perpendiculairement au spectre, réalisant ainsi un temps d'exposition identique de toutes les parties de l'émulsion.

Ce moteur peut provoquer simultanément, soit une variation progressive de l'épaisseur d'une solution absorbante, soit la rotation du prisme de Glan polarisant, P.

Si l'on place le corps à étudier en (1) entre L₁ et P, on peut effectuer des mesures d'absorption, le dispositif polarisant étant utilisé comme réducteur.

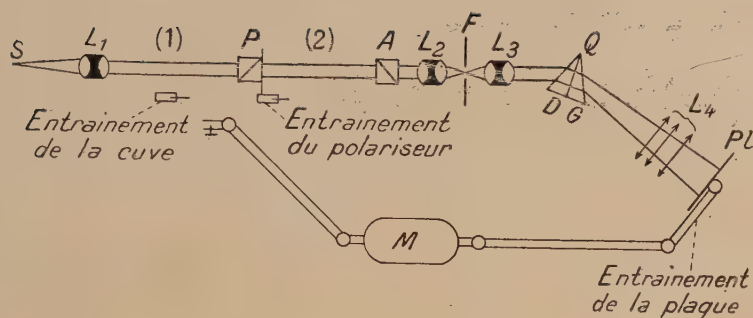


FIG. 1. — Schéma du spectrographe.

S : Source,
 L_1, L_2, L_3 : Lentilles triples quartz et fluorine,
 O : Prisme de Cornu,
 L_4 : Lentille de quartz,
 F : Fente d'entrée du spectrographe,
 P : Polariseur pouvant tourner,
 A : Analyseur fixe,
 M : Moteur électrique synchrone produisant d'une part le déplacement de la plaque PL, d'autre part la variation d'épaisseur de la cuve ou la rotation du polariseur.

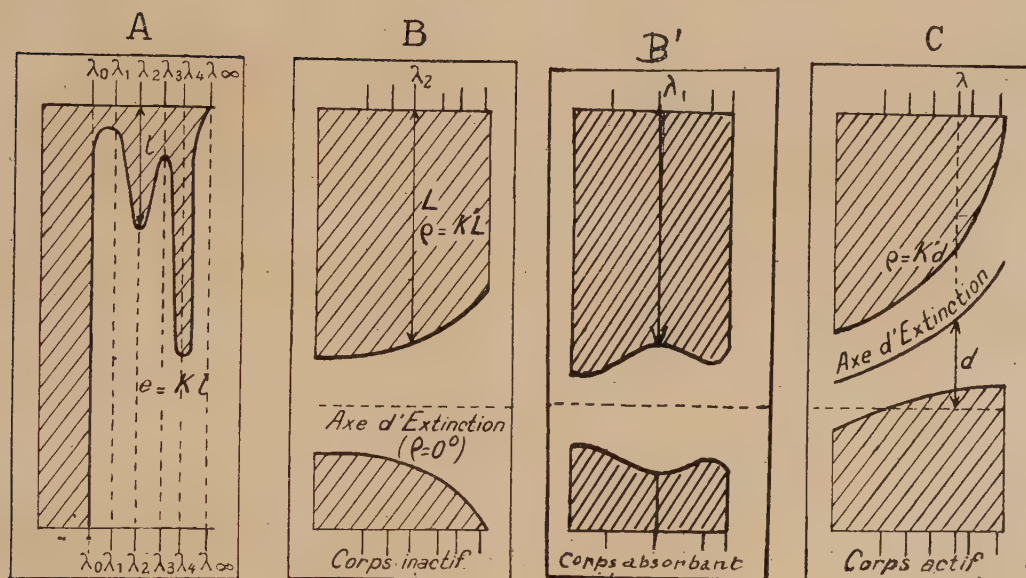


FIG. 2. — Divers types de spectrogrammes.

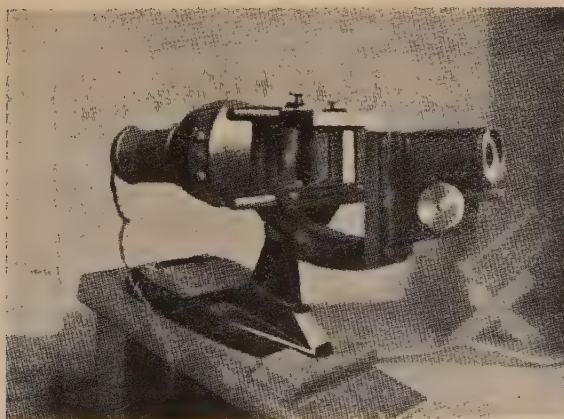


FIG. 3. — Appareil de projection étalonné pour l'interprétation des spectrogrammes.

Si le corps est placé en (2) entre P et A, on peut effectuer des mesures de polarisation rotatoire.

L'appareil ainsi réalisé permet d'effectuer les mesures sur un faisceau de surface constante, et sans introduction ni déplacement de pièces optiques, annulant ainsi de nombreuses causes d'erreur; une densité accidentelle s'ajoute d'une façon constante à la densité propre de l'appareillage et n'intervient pas sur les déterminations.

II - Réalisation de l'Appareillage.

Le spectrographe automatique JOBIN et YVON, présente pour la réalisation d'un appareil permettant d'effectuer les mesures que nous avons envisagées, les avantages suivants :

Il permet d'utiliser pour l'étude du phénomène désiré une grande longueur de plaque (9cm8 dans une direction perpendiculaire au spectre).

Il possède un dispositif d'entraînement automatique, de réalisation mécanique robuste.

Il est équipé avec une cuve à épaisseur variable, de faible contenance et peu fragile. L'utilisation de dispositifs déjà existants diminue, d'autre part, le prix de revient de réalisation.

Il utilise des plaques de 45x107 format commercial que l'on peut se procurer facilement en tous genres d'émulsion, et d'un prix avantageux.

La largeur du spectre qui s'étend de 6.000 Å à 2100Å est d'environ 3cm5. On pourrait croire qu'un spectre, si peu étalé, soit difficilement observable. L'usage montre qu'il n'en est rien car il est possible de travailler avec une fente très fine, tout en obtenant un noircissement suffisant, dans des conditions de pose acceptables. Au contraire, ce format réduit est apte à être en totalité agrandi, ce qui permet d'obtenir, soit par projection, soit par reproduction, une vue d'ensemble du spectrogramme susceptible d'en faciliter beaucoup l'interprétation. D'autre part, la mise au point d'émulsions à grains très fins permettra de tirer de cet appareil peu encombrant et d'un maniement facile, le meilleur rendement.

Tels sont les motifs qui m'ont fait choisir ce spectrographe pour y adapter le dispositif polarisant, afin de le rendre apte aux mesures que nous nous proposons d'effectuer.

Nous avons donc apporté à cet appareillage les modifications suivantes :

Du point de vue optique :

La lentille collimatrice L₁ a été éloignée de la lentille de fente L₂, de manière à permettre l'introduction dans le faisceau des 2 prismes de Glan, eux-mêmes distants d'une dizaine de centimètres, afin de pouvoir placer entre eux un tube polarimétrique dont la longueur peut atteindre 1/2 dm.

Le prisme de quartz a été remplacé par un prisme de Cornu, en quartz, pour éviter les effets de polarisation circulaire. Les lentilles L1, L2, L3, sont triples, en quartz et fluorine, achromatiques pour des radiations ultra-violettes.

La lentille L4 est un objectif triple anastigmat en quartz.

La fente, F, est réglable au 1/100e de mm.

La hauteur du spectre peut être réglée à l'aide d'une fente que nous appellerons fente de plaque, qui permet également d'agir sur le temps de pose.

La cuve à face de quartz permet de faire varier l'épaisseur de 0 à 10 mm. Cette épaisseur peut être appréciée au 1/100e de millimètre.

Les tubes polarimétriques utilisés sont munis de facettes en silice fondue, dénuée de pouvoir rotatoire et perméable aux ultra-violets.

Au point de vue mécanique, le moteur asynchrone, habituellement employé a été remplacé par un moteur synchrone. Il entraîne d'une part le châssis porte-plaques, dont les positions peuvent être repérées sur une règle graduée en mm, et d'autre part soit la cuve à épaisseur variable, soit le polariseur dont l'angle de croisement avec l'analyseur peut être apprécié à 1/10 de degré près, grâce à une double graduation.

Parmi les diverses notations utilisées pour évaluer la réduction d'un flux lumineux, j'ai choisi la densité optique; nulle quand l'absorption est nulle, variant dans le même sens, s'additionnant et se retranchant.

Pour évaluer cette densité, j'ai pris comme origine de mesure des angles, la position de croisement parfait, correspondant à l'extinction complète. Ainsi, le zéro de la graduation correspond au zéro d'éclairement. Dans ce cas, l'angle ρ mesuré est le complément de l'angle α formé par les plans de section principale des polariseurs, de sorte que, d'après la loi de MALUS on peut écrire :

$$I_t = I \cos^2 \alpha = I \sin^2 \rho$$

$$\text{d'où : } D = \log \frac{I}{I_t} = \log \frac{1}{\sin^2 \rho} = 2 \operatorname{Colog} \sin \rho$$

La connaissance de ρ permet de calculer la densité correspondante.

Pour faciliter les lectures et les calculs, nous avons adopté la notation des angles en degrés et divisions décimales et calculé les angles ρ correspondant à des densités croissantes de centième en centième, pour des valeurs comprises entre 0 et 3.

Les résultats de ces calculs sont consignés dans le Tableau I.

Ainsi, une fois définies, les conditions initiales de prise de cliché permettent de connaître l'épaisseur, l'angle de croisement ou la densité correspondant à chaque région de la plaque, valeur dépendant des démultiplications employées.

Pour utiliser au maximum la surface sensible, avec la plus grande démultiplication compatible avec les mesures que nous désirons effectuer, nous avons adopté les caractéristiques suivantes :

- { Vitesse de déplacement de la plaque : 1cm par minute.
- { Rapport plaque-cuve : 1cm de plaque = 1mm de cuve.
- { Rapport plaque-polariseur : 1cm de plaque = 125°

Le rapport plaque-cuve permet l'enregistrement du phénomène pour une variation d'épaisseur de cuve de 0 à 1 cm.

Le rapport plaque-polariseur donne une rotation de 125° pour les 10 centimètres de plaque utilisables, valeur suffisante pour mesurer les phénomènes de polarisation rotatoire et donnant largement la réduction totale de flux.

III - Réglage Optique du Spectrographe.

Les prismes de GLAN étant parallèles, la source émettrice est mise au foyer de la lentille L_1 soit à 18cm de cette lentille. On centre cette image en ouvrant l'obturateur et en utilisant le plus petit diaphragme possible. Un bon réglage est obtenu lorsque toute l'image de la source disparaît dans l'ouverture du diaphragme ou fait une tache régulière autour de cette ouverture. Dans ces conditions, on augmente l'ouverture du diaphragme jusqu'à disparition complète de la tache lumineuse. On obtient ainsi dans l'appareil le maximum de luminosité. On s'assure du bon réglage en plaçant un verre dépoli dans le porte-châssis. On doit voir s'y former une image nette du spectre ayant une même hauteur pour toutes les radiations visibles.

Dans le but de produire une image fine, on a intérêt à utiliser la fente de l'objectif la plus réduite possible (quelques centièmes de millimètres donnent des résultats satisfaisants: 2 centimètres permettent la séparation de presque toutes les raies du spectre d'étincelle du fer).

Il faut donc employer une émulsion rapide et régler la fente de plaque, de façon à obtenir, en l'absence d'absorbant, un noircissement correct. Dans l'appareil réalisé, la vitesse de la plaque est de 1cm en 64 secondes. La fente pouvant varier de 1/10 mm à 4mm le temps de pose peut varier d'une demi-seconde à 25 secondes. Pratiquement, en utilisant le tube Chalonge, sous le régime de 300 milli, une fente de plaque de 2 millimètres donne pour un temps de pose de 12 secondes 1/2, le noircissement correct d'une émulsion Super Fulgur Guillemot, émulsion que nous avons choisie en raison de sa rapidité et de sa sensibilité régulière pour une grande étendue du spectre.

TABLEAU I

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,0	902	812316	77275	75203	72275	70275	68295	6723	652783	642
0,1	63203	612766	602566	592433	58233	57228	56228	55231	542375	532
0,2	52259	51274	502916	502116	49234	482583	47284	472116	46242	452
0,3	45207	442416	43277	43215	42253	41294	41235	40277	40222	392
0,4	352126	382583	38207	37256	37205	36256	36207	3526	35213	342
0,5	34222	33277	33233	32291	32248	32207	31266	31225	30286	302
0,6	362075	2927	292325	28296	2826	28224	27288	27254	2722	262
0,7	26253	2629	25288	25257	25225	24294	24263	24233	24203	232
0,8	23246	23217	22289	22261	22234	22207	21281	21255	21228	212
0,9	20278	20253	20229	20204	19281	19256	19233	1921	18288	182
1,0	18243	18222	18200	17279	17258	17236	17216	16297	16277	162
1,1	16237	16217	15298	1528	15261	15243	15225	15208	14289	142
1,2	14255	142375	14221	14204	13283	13271	13256	1324	13224	132
1,3	12293	12278	12263	1225	12234	1222	12206	11292	112783	112
1,4	11251	112375	11224	112116	10298	10286	10273	10261	10248	102
1,5	10224	10225	102	9289	92775	9266	9255	92445	9233	922
1,6	92116	92016	8291	8201	8271	8261	8251	8241	8231	822
1,7	82116	82025	7293	7284	7275	7266	72575	7249	724	723
1,8	7223	7215	7207	62983	6291	62825	6275	6266	6259	625
1,9	6245	62366	623	62225	6215	6208	62	5294	52875	528
2	5275	52675	5261	5254	5248	5242	52337	5229	5223	521
2,1	5212	5205	52	4294	4288	42825	4277	4272	4266	426
2,2	4256	425	4245	424	4235	423	4225	422	4216	421
2,3	4206	4202	3297	32925	32875	3283	3275	3274	327	326
2,4	3262	32575	3253	3249	32455	3242	32375	3233	323	322
2,5	32225	3218	3215	3211	32075	3204	32	22975	2294	229
2,6	22875	2284	2281	22775	2274	2271	2268	2265	2262	225
2,7	2256	2253	225	2247	2244	22415	2239	2236	2233	223
2,8	22285	2226	2223	222	2217	2215	22125	2211	2208	220
2,9	2203	22	1298	12966	1294	12916	129	12875	1286	128

IV - Divers Types de Spectrogrammes obtenus (Fig.2)

1^{re}) Variation de l'épaisseur de solution.

Si l'on embraie la cuve à épaisseur variable, chargée d'une solution absorbante, on obtient des spectrogrammes du type A.

Au fur et à mesure que l'épaisseur de la solution augmente, l'intensité de la radiation diminue suivant la loi de BEER-LAMBERT.

Le noircissement produit diminue d'autant plus rapidement que la radiation est plus absorbée et le seuil de l'émulsion est atteint pour des épaisseurs de cuve variables suivant la valeur de cette absorption. Pour une radiation donnée, la longueur du noircissement est d'autant plus courte que l'absorption est grande.

La figure d'ensemble du spectrogramme est donc caractéristique du corps étudié, mais elle dépend des conditions expérimentales et varie avec la répartition de l'énergie dans la source utilisée et la sensibilité chromatique de l'émulsion employée.

2^e) Rotation du polariseur.

a) Si l'on relie le polariseur tournant, placé au maximum d'éclairement au moteur entraînant la plaque, l'intensité des radiations diminue suivant la loi de MALUS.

Le noircissement produit sur la plaque décroît, disparaît lorsque le seuil de l'émulsion est atteint, et réapparaît pour une position de polariseur symétrique de la position de disparition, par rapport à l'axe de croisement parfait (spectrogramme type B).

Un tel spectrogramme permet, soit de comparer la sensibilité chromatique de deux émulsions, soit de faire l'étude quantitative des spectres d'émission.

b) Si l'on intercale dans le faisceau de radiations avant le système polarisant, une substance absorbante, on obtient un spectrogramme du type B', dans lequel le seuil de noircissement est atteint pour les radiations absorbées plus rapidement que dans le spectrogramme du type B obtenu dans les mêmes conditions, mais sans interposition de corps absorbant.

Ce type de spectrogramme s'applique à l'étude de l'absorption de corps solides ou de solutions peu absorbantes.

Si sur la même plaque, on tire successivement, avec la même source, dans des conditions d'exposition identiques, deux spectrogrammes, l'un du type A, l'autre du type B, il est possible, par une méthode de Zéro, d'évaluer l'absorption d'un corps liquide ou en solution, en unités absolues. Le tirage successif de spectrogrammes type B' et B, permet de faire cette mesure pour des corps solides ou peu absorbants.

c) Enfin, plaçons le corps à étudier entre le polariseur et l'analyseur.

Si le corps est inactif, on obtiendra un spectrogramme du type B.

Si le corps est actif, le spectrogramme sera du type C, dans lequel les noircissements ne sont plus symétriques par rapport à l'axe de croisement parfait et dont l'interprétation permet d'effectuer des mesures polarimétriques, l'axe de symétrie des noircissements produits par une radiation, étant d'autant plus déplacé que le pouvoir rotatoire de la substance est plus considérable.

B - INTERPRETATION DES SPECTROGRAMMES

L'interprétation des spectrogrammes était une opération longue, pénible et délicate.

En ce qui concerne la détermination des longueurs d'onde il était nécessaire d'avoir recours à des examens au microscope du cliché, placé sur une platine mue par une vis micrométrique. Un étalonnage fait à l'aide d'un spectre d'émission de référence (arc ou étincelle du fer) permettant de transformer les indications de la vis micrométrique en longueur d'onde pour le spectrographe utilisé. Le spectrogrammètre, imaginé par JOBIN et YVON, dispensait l'usager de faire cet étalonnage préalable, les longueurs d'onde étant lues directement sur un tambour gradué par le constructeur. Cependant, ce dispositif ne supprimait pas l'examen au microscope, pénible et n'intéressant qu'une partie limitée du spectre.

Pour comparer les intensités de noircissement, il fallait avoir recours à des microphotomètres, appareils coûteux et délicats, de manipulation difficile.

Les spectrogrammes obtenus avec notre appareillage peuvent être interprétés très simplement, tout en donnant des résultats suffisamment précis pour les mesures envisagées.

Les conditions d'obtention du spectrogramme (démultiplication utilisée, réglage initial de la cuve ou du polariseur tournant) étant connues, il suffit de déterminer les coordonnées d'un noircissement pour en déduire d'une part la longueur d'onde de la radiation étudiée, d'autre part l'épaisseur de cuve ou l'angle de croisement des polariseurs correspondants.

A cet effet, j'ai imaginé les modes d'interprétation suivants :

1) - Projecteur étalonné.

Nous avons tout d'abord cherché à supprimer l'examen au microscope, en le remplaçant par celui de la projection agrandie du spectrogramme et réalisé l'appareillage suivant (fig.3).

Sur un statif de microscope, nous avons monté une platine mobile, pouvant recevoir une plaque 45/107 et permettant d'explo-

rer cette plaque dans le sens de la longueur. La position de cette platine peut être repérée à 1/10 mm près. Le cliché peut être convenablement orienté au moyen de vis calantes.

Le tube du microscope est remplacé par un objectif de projection.

Un dispositif éclairant puissant, placé derrière la plaque permet d'obtenir une image agrandie du spectre dont la mise au point s'effectue à l'aide de la crémaillère du microscope.

En projetant les images d'un spectre de mercure et d'un spectre d'arc au fer, nous avons étalonné l'écran en longueur d'onde.

Pour repérer les longueurs d'onde dans un spectre, on tire avant et après le spectre à étudier, un spectre de mercure et on règle la position du cliché sur la platine à l'aide des vis calantes, de manière à faire coïncider les raies de ces spectres de référence avec les graduations correspondantes de l'écran.

Ce dispositif nécessite l'obtention d'un coefficient d'agrandissement fixe. Pour le rendre plus pratique, nous avons fait exécuter sur verre une graduation en longueur d'onde à l'échelle du spectre. Cette graduation, fixée sur le statif de l'appareil peut venir s'appliquer sur la gélatine de la plaque étudiée. Une vis de réglage permet de la faire coïncider avec les raies repérées de l'arc de mercure.

Elle se trouve ainsi projetée avec le cliché, ce qui permet d'obtenir toujours une lecture correcte quelles que soient les positions respectives du projecteur et de l'écran, et de faire varier le facteur d'agrandissement.

La figure 4 représente un cliché d'absorption ainsi étalonné et agrandi.

Cependant pour des repérages précis de longueur d'onde, comme ceux que l'on doit faire lors de l'étude de spectres d'arc ou d'étincelle pour l'identification et le dosage de métaux, il est préférable d'utiliser l'écran étalonné plutôt que d'interpoler entre deux divisions de l'échelle projetée.

La précision ainsi obtenue est largement suffisante. Elle dépend des longueurs d'ondes étudiées ainsi que du facteur d'agrandissement choisi.

Pour fixer les idées : pour un agrandissement de 50 X, l'image du spectre est de 1m 80 et pour une longueur d'onde de l'ordre de 3000 Å, 2 Å sont séparés par 1mm.

Le déplacement latéral de la plaque peut être mesuré sur l'échelle graduée à 1/10mm près, ce qui permet d'évaluer facilement les longueurs de noircissement. En effet, si le cliché est agrandi 50 fois, 1/10mm donne une image de 5mm facilement repérable sur l'écran.

Un tel appareillage améliore les conditions d'interprétation des spectrogrammes mais ne permet pas d'effectuer des mesures sur toute la longueur du noircissement.

2°) Interprétation directe -

Ce mode d'interprétation est excessivement simple et de réalisation facile et peu coûteuse.

Après avoir tiré successivement sur la même plaque les spectres du mercure et du fer, on place le spectrogramme ainsi obtenu sur un papier millimétrique transparent, de façon à ce que le 7^e millimètre coïncide avec la raie 3650 du mercure, puis, à l'aide d'un microscope, en se servant de l'arc au fer comme référence, on détermine la longueur d'onde correspondant à chaque division millimétrique.

Les résultats de cet étalonnage sont donnés par le tableau II et ont permis d'établir la courbe I.

D'autre part, la position de la division millimétrique horizontale, correspondant soit à la disparition du noircissement (seuil de l'émulsion), soit à celle du quadrillage (limite de transparence) donne la valeur de l'épaisseur de solution ou de l'angle de croisement des polariseurs produisant l'effet constaté sur l'émulsion.

Avec le spectrographe réalisé 1mm de plaque correspond à 0mm 1 de solution.

Le tableau III et la courbe II permettent de transformer directement le nombre de millimètres mesurés en angles ou en densités optiques. Dans ces mesures, il y a lieu de tenir compte éventuellement de la position initiale des polariseurs.

TABLEAU II

Mm	λ	Mm	λ	Mm	λ
1		12	3.020	23	2.400
2	4.900	13	2.940	24	2.360
3	4.590	14	2.860	25	2.325
4	4.280	15	2.790	26	2.290
5	4.030	16	2.725	27	2.260
6	3.825	17	2.670	28	2.230
7	3.650	18	2.615	29	2.200
8	3.500	19	2.565	30	2.174
9	3.350	20	2.520	31	2.148
10	3.230	21	2.480	32	2.120
11	3.125	22	2.440	33	2.100

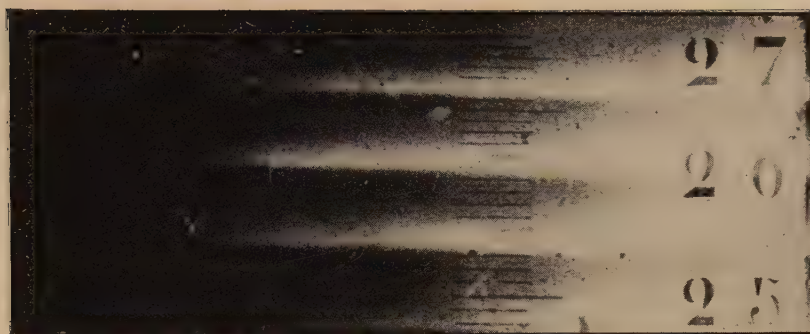
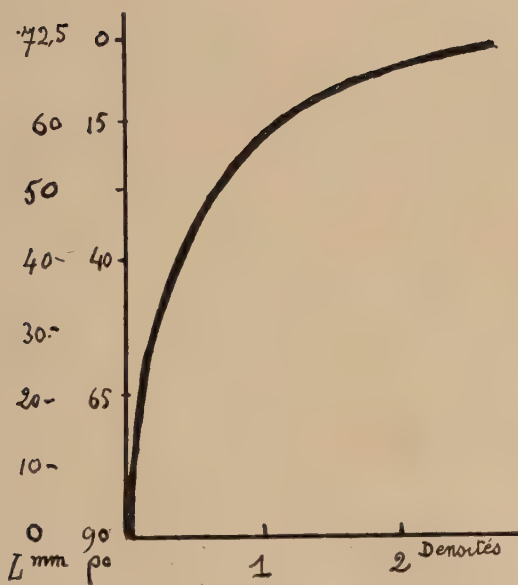
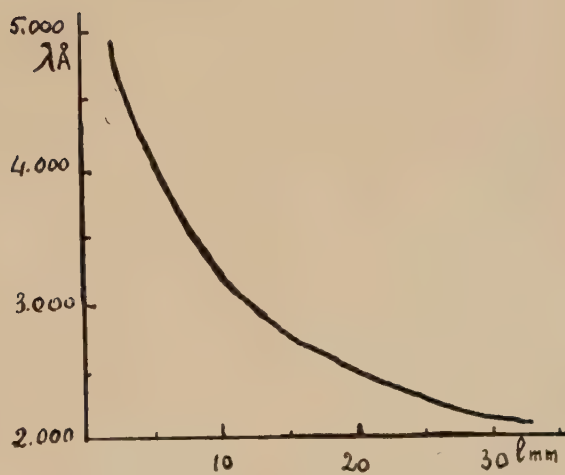


FIG. 4. — Agrandissement étalonné d'un spectrogramme.



COURBE I. — Détermination des densités optiques et des angles de rotation ρ° .



COURBE II. — Détermination des longueurs d'onde des radiations.

TABEAU III

L en mm	en degré	Densité	L en mm	en degré	Densité
0	90	0			
1	88, 75		37	43, 75	0, 32
2	87, 50		38	42, 50	0, 34
3	86, 25		39	41, 25	0, 36
4	85		40	40	0, 38
5	83, 75		41	38, 75	0, 405
6	82, 50		42	37, 50	0, 43
7	81, 25	0, 01	43	36, 25	0, 458
8	80		44	35	0, 48
9	78, 75		45	33, 75	0, 51
10	77, 50		46	32, 50	0, 54
11	76, 25		47	31, 25	0, 57
12	75	0, 03	48	30	0, 60
13	73, 75		49	28, 75	0, 635
14	72, 50		50	27, 50	0, 67
15	71, 25		51	26, 25	0, 71
16	70		52	25	0, 75
17	68, 75	0, 06	53	23, 75	0, 79
18	67, 50		54	22, 50	0, 835
19	66, 25		55	21, 25	0, 88
20	65		56	20	0, 93
21	63, 75	0, 10	57	18, 75	0, 985
22	62, 50		58	17, 50	1, 04
23	61, 25		59	16, 25	1, 105
24	60	0, 12	60	15	1, 17
25	58, 75		61	13, 75	1, 25
26	57, 50		62	12, 50	1, 33
27	56, 25	0, 16	63	11, 25	1, 42
28	55		64	10	1, 52
29	53, 75		65	8, 75	1, 638
30	52, 50		66	7, 50	1, 77
31	51, 25		67	6, 25	1, 928
32	50	0, 25	68	5	2, 12
33	48, 75		69	3, 75	2, 37
34	47, 50		70	2, 50	2, 72
35	46, 25		71	1, 25	
36	45	0, 3	72	0	

Nous avons fait graver un quadrillage millimétrique sur une opaline.

Au début et à la fin de chaque spectrogramme, on tire un spectre de mercure.

On place le cliché sur l'opaline quadrillée de façon à ce que la radiation 3,650 du mercure, facilement repérable, coïncide en haut et en bas avec le 7ème millimètre.

La position de la radiation, étudiée par rapport aux traits verticaux, donne sa longueur d'onde en utilisant la courbe I.

La longueur des noircissements, donnée par l'examen des traits horizontaux, nous permet d'évaluer, soit l'épaisseur de solution, soit l'angle de croisement ou la densité optique, à l'aide de la courbe II.

Pour éviter ces diverses transformations nous venons de faire réaliser des quadrillages donnant directement des longueurs d'ondes et les épaisseurs, les densités ou les rotations correspondantes à des conditions de prises de clichés bien définies.

3^e) Agrandisseur. -

L'interprétation directe que nous venons de décrire présente une précision relative, les lectures visuelles ne pouvant être faites qu'au 1/4 de millimètre près. D'autre part, il est difficile avec les émulsions utilisées, dont le coefficient de contraste est faible, d'apprécier exactement la position du seuil de noircissement ou de la limite de transparence.

C'est pourquoi nous avons tout dernièrement mis en oeuvre les procédés suivants, qui améliorent sensiblement l'interprétation des spectrogrammes.

1^{re}) Nous superposons convenablement, sur un écran, les images du quadrillage et du cliché, données par 2 projecteurs distincts et nous réglons l'éclairage de manière à provoquer la disparition nette de la graduation.

Nous tirons alors, sur papier contraste une épreuve de cet agrandissement.

2^{re}) Nous superposons convenablement le spectre à étudier et le quadrillage. A l'aide d'un agrandisseur, nous faisons sur papier contraste, une épreuve de l'image ainsi obtenue. Ce procédé moins coûteux et plus facile à mettre en oeuvre que le précédent, exige souvent la prise de plusieurs épreuves en faisant varier les temps de pose pour obtenir un agrandissement interprétable.

3^{re}) Un troisième procédé consiste à tirer une épreuve directe en plaçant sur un papier photographique contraste, le quadrillage sur lequel on dispose convenablement le spectrogramme à étudier. L'épreuve ainsi obtenue est agrandie épidiastiquement à l'aide d'un projecteur pour cartes postales que l'on peut se procurer facilement à un prix peu élevé. Ce procédé nécessite aussi la prise de plusieurs épreuves, mais elles sont de format réduit et leur obtention est moins onéreuse.

Ces trois procédés donnent des résultats sensiblement équivalents, mais le dernier est d'une mise en oeuvre plus facile et d'utilisation moins coûteuse. C'est donc lui que nous utiliserons de préférence.

On obtient ainsi un document très facilement interprétable permettant une mesure immédiate des phénomènes que nous désirons étudier.

C - CORRECTIONS ET PRECISIONS DES MESURES

Il y a lieu, tout d'abord, d'envisager une correction pour l'interprétation des spectrogrammes, dépendant de la hauteur de cette fente de plaque.

1^o) Le temps de pose ne devient régulier que lorsque la plaque a parcouru une distance égale à cette hauteur. Il ne faut donc comparer des noircissements que dans des régions éloignées de l'origine d'au moins cette largeur.

2^o) Si l'on désigne par "H" la hauteur de la fente de plaque exprimée en mm, l'épaisseur du liquide étudié aura varié pendant la durée de l'exposition de $H \times 0,1$, l'angle de croisement des polariseurs de " $H \times 1^{\circ}25$ ".

L'effet photographique produit sera fonction des positions du polariseur ou des épaisseurs de la cuve correspondant aux positions respectives de la plaque et de l'organe absorbant, entre le début et la fin de l'exposition.

Il faudra donc soustraire du chiffre donné par la graduation de l'appareil $\frac{H \times 0,1}{2}$ pour la cuve à épaisseur variable, et $\frac{H \times 1^{\circ}25}{2}$ dans la détermination de ρ .

Par exemple, dans le cas extrême d'une fente de 2mm la correction sur l'épaisseur de cuve est de 0mm1, celle sur l'angle de croisement de $1^{\circ}25$. Cette correction est fort importante car elle entraîne des écarts de densité optique de 8 à 10 % pour des valeurs moyennes de ρ .

On a donc intérêt, pour réduire au minimum la valeur de cette correction, à utiliser pour H les valeurs les plus faibles compatibles avec les autres données expérimentales.

On utilisera donc l'intensité maxima de la source de radiation. On choisira l'émulsion la plus sensible dont le grain et l'homogénéité soient compatibles avec la précision du mode d'interprétation et dont le "gamma" soit aussi grand que possible.

La précision des mesures dépend des conditions d'obtention et d'interprétation des spectrogrammes.

Elle varie en effet avec les démultiplifications utilisées, la région du noircissement considéré et l'agrandissement du spectrogramme étudié.

Pour l'appareil et les démultiplifications employées, et dans le cas d'interprétation directe, en admettant que l'œil puisse

apprécier la position d'un noircissement à $1/4$ de mm près, l'approximation dans la détermination des longueurs d'onde est de l'ordre de :

- 35 A° vers 3500 A°
- 25 A° vers 3000 A°
- 10 A° vers 2500 A°
- 5 A° vers 2200 A°

L'erreur absolue possible est de :

- 0mm 025 sur l'épaisseur de cuve.
- 0° 3 sur l'angle de croisement.
- 2 % sur la densité optique.

La précision sur ces trois dernières mesures peut être notablement augmentée par l'utilisation de démultiplifications plus grandes, d'où l'intérêt d'une boîte de vitesse.

La précision de toutes les déterminations est augmentée avec le facteur d'agrandissement utilisé pour l'interprétation l'erreur diminuant proportionnellement à ce facteur.

Enfin, il est possible de diminuer l'erreur relative en se plaçant dans des conditions de concentration optima, le noircissement étant d'autant plus long que la solution placée dans la cuve à épaisseur variable est plus diluée (cas de l'absorption). Le décalage de l'axe de noircissement étant d'autant plus important que la solution active est plus concentrée (mesure de polarisation rotatoire).

La précision de la mesure dépend également des conditions d'utilisation de l'émulsion. Le contraste maximum devra être recherché (émulsion à γ aussi grand que possible, développement poussé, papier très dur).

La durée d'exposition devra être convenablement choisie. En effet, dans le cas d'un système de polariseurs, la réduction varie en fonction de $\sin^2 \rho$: pour une même variation de ρ la variation correspondante du flux lumineux est d'autant plus importante que la valeur de ρ est plus faible.

C'est ainsi que, pour une variation de $1^{\circ}25$ correspondant à 1mm de plaque, on obtient une variation de densité de 0,20 pour des valeurs de ρ voisines de 5° , alors qu'aux environs de 60° cette variation est 20 fois plus faible.

Si l'on prend la fin de noircissement comme point de comparaison dans les divers spectrogrammes, on choisira, afin d'éviter un long dégradé rendant l'interprétation difficile, les temps de pose de telle manière que le seuil de l'émulsion soit atteint pour un angle ρ aussi petit que possible.

Si l'on utilise la limite de transparence, on étudiera les régions de la plaque où les variations de ρ donnent des noircissements compris dans la partie rectiligne de la courbe de l'émulsion.

L'intervention de ces divers facteurs expérimentaux rend très difficile l'évaluation exacte de la précision obtenue. Mais,

la connaissance de leur influence nous permettra d'agir sur eux pour éliminer au maximum les causes d'erreurs dans l'élaboration des méthodes d'utilisation de cet appareillage pour l'étude des divers phénomènes qu'il nous permettra d'effectuer.

METHODES D'UTILISATION DES APPAREILLAGES REALISES.

Les appareils que nous venons de décrire permettent d'effectuer de nombreuses mesures dans divers domaines.

Ils peuvent être utilisés pour l'étude de l'absorption de la polarisation rotatoire de l'intensité des sources, de la sensibilité des émulsions.

Pour chacune de ces applications, nous indiquerons le principe des mesures et quelques exemples des déterminations qu'il est possible d'effectuer. Pour chaque cas envisagé, nous exposerons les méthodes d'obtention et d'interprétation des spectrogrammes.

Dans toutes ces méthodes, nous utiliserons l'émulsion photographique comme appareil de zéro. Nous réaliserons, si possible, sur la même plaque deux clichés, l'un produit par le phénomène à mesurer, l'autre obtenu par un dispositif dont on peut faire varier les effets dans des proportions connues.

Nous déterminerons dans chacun de ces clichés la position d'un noircissement égal produit par une même radiation dans des conditions d'exposition et de développement identiques.

De ces déterminations, nous déduirons par un calcul très simple le résultat cherché.

Certaines de ces méthodes nécessitent l'emploi de microphotomètres. Nous les exposerons cependant afin de permettre aux chercheurs qui disposent d'un appareil de ce type, d'obtenir des résultats intéressants. Pour celles qui peuvent être interprétées à l'aide de notre appareillage, nous donnerons les résultats des mesures pratiques que nous avons effectuées.

Toutes ces méthodes sont générales et peuvent être utilisées avec les divers appareils dispersifs et les différents types de récepteurs.

I - ETUDE DES SOURCES DE RADIATIONS (36)

Tout système dispersif, muni d'un récepteur approprié est suffisant pour faire l'étude qualitative des sources de radiations. L'adjonction du système de deux polariseurs permet d'en effectuer l'étude quantitative.

Soit I_a l'intensité d'une radiation A

I_b l'intensité d'une radiation B

ρ_a et ρ_b les angles de croisement des polariseurs à partir de la position d'extinction réduisant respectivement les intensités des radiations A et B à une même valeur i , on a :

$$i = I_a \sin^2 \rho_a = I_b \sin^2 \rho_b$$

$$\text{d'où } \frac{I_a}{I_b} = \frac{\sin^2 \rho_b}{\sin^2 \rho_a} = \frac{\frac{1}{\sin^2 \rho_a}}{\frac{1}{\sin^2 \rho_b}}$$

$$\log \frac{I_a}{I_b} = \log \frac{1}{\sin^2 \rho_a} - \log \frac{1}{\sin^2 \rho_b}$$

Ces deux derniers termes représentent les densités optiques D_a et D_b correspondant aux angles de croisement a et b .

$$\text{d'où } \log \frac{I_a}{I_b} = D_a - D_b$$

La table de correspondance entre les longueurs de noircissement, les angles ρ et les densités donne immédiatement ces valeurs et le calcul se réduit à une simple soustraction.

A et B peuvent être, soit des radiations différentes, soit la même radiation dans diverses conditions de fonctionnement.

Cette méthode permet donc de déterminer l'intensité photographique relative de diverses radiations d'une même source, l'intensité relative d'une même radiation, émise par deux sources différentes ainsi que la variation de l'intensité d'une radiation, en fonction de divers facteurs (durée de fonctionnement, tension d'alimentation, etc...).

A - Détermination du rapport des intensités photographiques de deux radiations d'une source stable.

Après avoir amené la source à son régime normal de fonctionnement, on fait un spectrogramme en entraînant le polariseur.

Les longueurs de noircissement varient suivant les intensi-

tés des diverses radiations et la sensibilité chromatique de l'émulsion utilisée. Les résultats obtenus ne sont donc valables que pour cette émulsion utilisée dans les mêmes conditions d'exposition et de développement.

Considérons deux radiations A et B dont nous voulons connaître le rapport des intensités.

Soit L_A et L_B les longueurs de noircissements produites respectivement par les radiations A et B. On en déduit les angles α et β et, par suite, les densités D_A et D_B correspondant au seuil de l'émulsion.

La formule que nous avons établie nous donne le résultat cherché.

$$\text{Log } \frac{I_A}{I_B} = D_A - D_B$$

B - Détermination du rapport des intensités d'une même radiation émise par 2 sources stables A et B.

Dans la première moitié de la plaque, on utilise la source A et l'on fait tourner le polariseur.

Dans la seconde moitié, on emploie la source B en entraînant également le polariseur tournant.

Comme pour la détermination précédente on déduit de l'étude du spectrogramme ainsi obtenu, les angles de croisement ρ_A et ρ_B correspondant à des densités D_A et D_B produisant la disparition du noircissement pour la radiation étudiée dans les 2 parties du cliché.

D'après la formule précédemment établie, on a :

$$\text{log } \frac{I_A}{I_B} = D_A - D_B$$

Avec les démultiplications de l'appareil utilisé, il faut obtenir sur la même plaque les 2 clichés, donner à l'origine un angle de croisement ρ_0 permettant d'obtenir sur les 2 clichés le croisement total des polariseurs.

Lors de l'absorption, il y a lieu d'ajouter à la longueur de noircissement observée, la longueur correspondant à ce décalage soit :

$$L_0 = \left(\frac{90 - \rho_0}{1,25} \right) \text{ mm.}$$

C - Variation de l'intensité en fonction des conditions d'utilisation (durée, service).

Il est indispensable pour l'emploi rationnel des sources, de pouvoir déterminer les variations de leur rayonnement en fonction des conditions d'utilisation.

En effet, l'intensité et la nature des radiations émises par une source varient avec la température de fonctionnement.

Il en résulte qu'avant d'atteindre son régime normal, toute source alimentée d'une façon constante est, pendant un temps variable suivant son inertie calorifique, sujette à des variations jusqu'à ce que son équilibre thermique soit atteint.

De même, suivant le mode d'excitation de la source (tension, capacité, etc...) l'intensité relative des radiations émises est variable. La connaissance de ces variations est particulièrement importante pour l'interprétation des spectres d'émission en analyse quantitative (Méthode de Wendt et Heun).

Les appareillages d'obtention et d'interprétation utilisés permettent d'effectuer ces mesures, mais d'une manière discontinue et approximative, en tirant successivement plusieurs plaques d'une même émulsion, en faisant tourner le polariseur et en les soumettant aux mêmes conditions d'exposition et de développement.

L'obtention de longueurs de noircissement, constantes pour diverses radiations nous indique que le régime normal est atteint.

La comparaison des longueurs de noircissement des radiations dans des clichés obtenus en faisant varier les conditions de fonctionnement de la source permet d'étudier les variations correspondantes de l'émulsion. Mais, si l'on dispose d'un microphotomètre et d'un spectrographe muni d'une boîte de vitesse, il est possible de faire une étude continue et précise de ces variations.

En ce qui concerne les variations du temps de fonctionnement, la vitesse d'entraînement du moteur étant constante et connue, on peut déduire de la position du noircissement étudié, la durée de fonctionnement de la source correspondante.

On utilise donc une démultiplication telle que l'intensité normale soit obtenue lorsque 4cm⁵ de la plaque ont été exposés et que la rotation de 90° du polariseur soit obtenue pour la même longueur de plaque.

Sur la première moitié de la plaque on obtient un spectre de noircissement variant avec la durée de fonctionnement, puis, sur la seconde moitié, nous embrayons le polariseur, placé au maximum d'éclairement.

L'étude au spectrophotomètre d'un tel spectrogramme permet de déterminer l'angle de croisement réduisant l'intensité maxima I d'une radiation à la valeur i qu'elle possède après une durée de fonctionnement donnée.

$$\text{On a } i = I \sin^2 \rho$$

Pour étudier les sources en fonction des variations de conditions de fonctionnement, on peut rendre les variations automatiquement progressives, en faisant agir le moteur d'entraînement de la plaque sur un organe de réglage (déplacement d'un noyau de fer dans un self ou un transformateur, rotation d'un rhéostat ou d'un

condensateur variable, etc...) de manière à faire croître l'intensité.

En utilisant des démultiplications convenables, on tire sur la première moitié de la plaque, un cliché correspondant à ces variations. Le polariseur étant au maximum d'éclairement. Puis, maintenant les conditions de fonctionnement fixes pour la production de l'intensité maxima, on expose la seconde moitié de la plaque en réduisant l'intensité à l'aide du polariseur tournant.

L'étude du cliché obtenu au microphotomètre, identique à la précédente, permet d'obtenir des données numériques précises sur les variations correspondantes du spectre d'émission.

APPLICATIONS

L'interprétation des spectrogrammes réalisés pour l'étude des variations des sources, en fonction du temps et des conditions de fonctionnement, nécessite l'emploi d'un microphotomètre enregistreur.

Pour étudier le rapport des intensités de deux radiations d'une même source, ou d'une radiation d'une même source sous deux régimes fixes différents, on peut interpréter les spectrogrammes en déterminant la fin des noircissements.

Ne possédant pas de microphotomètre, j'ai appliqué les méthodes décrites à la mesure du rapport des intensités de deux radiations émises par l'arc au mercure et à celle du rapport des intensités d'une radiation émise par cet arc, alimenté sous deux voltages différents.

Dans ce but j'ai réalisé le spectrogramme 25 en tirant de 0 à 45 mm. un cliché avec la source alimentée sous le voltage V_1 l'angle étant à l'origine de 40° passant par 0 et étant à la fin de 350° .

Puis, en tirant sur la même plaque de 50 mm. à la fin et dans les mêmes conditions de rotation de polariseur, un cliché avec la même source alimentée sous le voltage V_2 la fente de plaque ayant une largeur de 2 mm.

1^o) Détermination de l'intensité relative des radiations 2885 et 2917 de la source alimentée sous le voltage V_1 .

Tenant compte de l'angle de 50° dont on a fait tourner le polariseur avant la prise du cliché, les longueurs de noircissement mesurées doivent être augmentées de 40 mm. D'autre part, la

correction due à la largeur de la fente de plaque nous les fait diminuer de 1 mm. Les longueurs de noircissement mesurées, augmentées de 39 mm nous permettent de déterminer à l'aide du Tableau I les angles de croisement des polariseurs et, par suite, les densités correspondantes au seuil de l'émulsion pour ces deux radiations.

Les résultats de cette interprétation sont consignés dans le tableau suivant : (interprétation à l'aide d'un projecteur grossissant 10 X.).

λ	l	L	ρ	d
2885	29,9	68,9	3,88	2,34
2917	27,85	66,85	6,44	1,90
Log $I_{2885} / I_{2917} = 2,34 - 1,90 = 0,44$				
$I_{2885} / I_{2917} = 2,75$				

Avec les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons opéré, en admettant que la sensibilité de l'émulsion soit identique pour des radiations de longueurs d'onde aussi voisines, la radiation 2885 est donc 2,75 fois plus intense que la radiation 2917.

2°) Détermination du rapport des intensités de la radiation 2885 émises par la source étudiée, alimentée sous les voltages V_1 et V_2 .

Mesurons les longueurs de noircissement de cette radiation dans les deux parties du spectrogramme obtenu. Ces longueurs, augmentées de 40 mm (rotation initiale de 50° du polariseur), diminuées de 1 mm (Correction de fente de plaque) permettent de déterminer d_1 et d_2 correspondant au seuil de l'émulsion.

Les résultats de l'interprétation à l'aide d'un projecteur agrandissant 10 fois sont consignées dans le tableau suivant :

V	l	L	ρ	d
I	30,3	69,3	3,38	2,46
II	29,9	68,9	3,88	2,34
Log $I_{V_1} / I_{V_2} = d_1 - d_2 = 2,46 - 2,34 = 0,12$				
$I_{V_1} / I_{V_2} = 1,32$				

L'intensité de la radiation 2885, émise par l'arc est donc 1,32 fois plus forte sous le voltage V_1 que sous le voltage V_2 .

On peut également, pour l'interprétation de ces clichés, déterminer L en mesurant la distance n séparant l'apparition du noircissement de part et d'autre de la position de croisement total. Dans ces conditions $L = 72 - \frac{n}{2}$ sur laquelle il faut effectuer la correction de fente de plaque.

En l'absence d'agrandisseur, on peut utiliser un quadrillage millimétré, mais la précision de la mesure est moins bonne.

Dans les conditions expérimentales réalisées, les résultats sont obtenus avec une précision de 12%. L'usage d'un microphotomètre permettrait une mesure dix fois plus précise.

**Etude
des Sources.**

B (voltage V_2).

A (voltage V_1).

CLICHÉ 25. — Lampe
à vapeur de mercure
Bruhat.

**Etude des Emulsions
Photographiques.**

CLICHÉ 26.
Emulsion A :
Collodium
Guilleminot.

CLICHÉ 27.
Emulsion B :
Anéera
Guilleminot.

II - ETUDE DE LA SENSIBILITE D'UN RECEPTEUR (36)

La sensibilité d'un appareil est définie par la quantité d'énergie qu'il faut lui fournir pour produire une action déterminée.

Dans le cas d'un rayonnement, elle correspond à l'intensité dont l'effet sur le récepteur provoque un phénomène dont la grandeur a été conventionnellement fixée.

Faisons agir sur deux récepteurs A et B, une même source d'intensité I.

Soit ρ_a et ρ_b les angles de croisement qu'il a fallu donner aux polariseurs pour obtenir une même action sur les récepteurs A et B.

Pour produire cet effet, il a été fourni :

au récepteur A :

une radiation d'intensité I_a telle que $I_a = I \sin^2 \rho_a$

au récepteur B :

une radiation d'intensité I_b telle que $I_b = I \sin^2 \rho_b$

Par un calcul analogue à celui que nous avons effectué au précédent chapitre, on a :

$$\log \frac{I_a}{I_b} = D_b - D_a$$

La détermination de ρ_a et de ρ_b permet de déduire de la table de correspondance, les valeurs de D_a et de D_b qui, par simple soustraction donnent $\log I_a / I_b$.

Cette méthode permet soit de comparer deux récepteurs soumis à l'action d'une même radiation, soit d'étudier les variations de la sensibilité d'un récepteur, en fonction de l'intensité ou de la longueur d'ondes des radiations, ou suivant les conditions de l'irradiation (durée, fréquence, etc...)

Le récepteur que nous utilisons étant l'émulsion photographique, nous allons indiquer comment procéder pour faire l'étude d'une émulsion, ou comparer deux émulsions différentes.

Etude des Emulsions Photographiques

Notre système de polariseurs étant adjoint à un spectrographe, nous allons examiner les techniques permettant, en appliquant les principes que nous avons exposés, de faire l'étude des propriétés des émulsions photographiques.

A - Etude d'une émulsion -

On effectue un spectrogramme en utilisant, soit une source étalonnée si l'on veut obtenir des résultats quantitatifs précis pour l'étude des caractéristiques de l'émulsion, soit les sources utilisées pour l'analyse spectrale envisagée, afin de déterminer les conditions de temps de pose convenant aux recherches effectuées.

On place le polariseur tournant au maximum d'éclairement ($\rho_0 = 90^\circ$) ($D = 0$). On embraye le polariseur et l'on tire le spectrogramme sur toute la longueur de la plaque.

Pour une radiation donnée, à chaque longueur de noircissement, correspond une réduction du flux produite par l'angle de croisement des polariseurs, dont la valeur dépend de la démultiplication de l'appareil, soit, dans l'appareil réalisé, 12,5 par mm de plaque.

Si l'on connaît l'intensité I de la radiation utilisée, l'intensité I' , correspondant au noircissement étudié, sera donnée par la formule :

$$\text{Log } \frac{I}{I'} = 2 \text{ Cologsin } \rho$$

et l'éclaircissement reçu par l'émulsion, égal à $I' \times t$, pourra être déterminé, puisque t est donné par la démultiplication de l'appareil, soit dans l'appareil réalisé 12,5 secondes pour une fente de plaque de 2 mm.

Il sera donc possible de construire la courbe de sensibilité de l'émulsion, d'en connaître ainsi la pente et le seuil $\text{Log } I_s \times t$, I_s correspondant à l'angle ρ_s , amenant la disparition du noircissement de l'émulsion pour la radiation étudiée.

Les résultats ainsi obtenus dépendent de la densité propre des pièces du spectrographe. De plus, le flux frappant l'émulsion est égal à la moitié du flux incident, l'autre moitié étant éliminée par le polariseur. Il faut tenir compte de ces faits si l'on veut exprimer l'éclairement en valeur absolue. Ces mesures nécessitent l'emploi d'un microphotomètre.

Il n'en est pas de même si l'on veut étudier les variations de la sensibilité de l'émulsion avec la longueur d'onde de la radiation. Il suffit pour cela de déterminer la longueur des noircissements dans les diverses radiations émises par la source et d'en déduire les densités optiques correspondantes, puis d'appliquer la formule précédemment établie.

B - Comparaison de deux émulsions -

On fait successivement, en utilisant la même source dans des conditions expérimentales identiques, un spectrogramme avec les deux émulsions à comparer.

Comme dans le cas précédent, on place à l'origine les polariseurs au maximum d'éclairement.

Après une demi-heure, on place les deux plaques dans un panier que l'on immerge dans le révélateur et l'on continue le développement, de sorte que les émulsions subissent le même traitement dans des conditions identiques de température et de temps.

La détermination de la longueur des noircissements produits par une même radiation dans les deux clichés permet de déduire la valeur des angles de croisement et, par suite des densités correspondantes.

La formule précédemment établie permet encore de déterminer I_a / I_b et d'en tirer des conclusions utiles pour l'évaluation relative de la sensibilité des émulsions étudiées.

Application

Me basant sur l'évaluation des longueurs de noircissement à l'aide d'un papier millimétré, j'ai étudié deux émulsions A et B, de sensibilités très différentes, mais j'ai comparé leur sensibilité relative pour diverses radiations.

La source utilisée était une lampe à vapeur de mercure, type BRUHAT qui donne, pour les radiations 4047, 3650, 3130, des intensités relatives de 40,100 et 60.

L'interprétation des deux spectrogrammes 26(A) et 27(B), a donné les résultats suivants :

<u>Emulsion A</u> (Collodium Guilleminot)		
Radiation	L corrigée	Densité
4047 (I)	61	1,25
3650 (II)	62	1,33
3130 (III)	60	1,17
<u>Emulsion B</u> (Anécra Guilleminot)		
Radiation	L corrigée	Densité
4047 (I)	69	2,37
3650 (II)	68	2,12
3130 (III)	67,5	2,05

Etude de l'émulsion A -

$$\text{Log } \frac{I_{A(I)}}{I_{A(II)}} = 1,33 - 1,25 = 0,08 \quad \frac{I_{A(I)}}{I_{A(II)}} = 1,22$$

$$\text{Log } \frac{I_{A(III)}}{I_{A(II)}} = 1,33 - 1,17 = 0,16 \quad \frac{I_{A(III)}}{I_{A(II)}} = 1,44$$

On en déduit que le même noircissement sera obtenu si l'on pose :

I sec, 22 avec 4047

I sec 3650

I sec, 44..... 3130

Si la sensibilité de l'émulsion ne variait pas avec la longueur d'onde, on devrait, étant donné les énergies relatives des 3 radiations étudiées, poser :

2 sec5 (100/40) pour 4047

I sec (100/100) pour 3650

I sec66 (100/60) pour 3130

L'émulsion A est donc à énergie égale environ deux fois plus sensible (2,5/1,22) à la radiation 4047 qu'à la radiation 3650 tandis que sa sensibilité est légèrement plus grande pour 3130 que pour 3650 (1,66/1,44)

Etude de l'émulsion B -

$$\text{Log } \frac{I_{B(II)}}{I_{B(I)}} = 2,37 - 2,12 = 0,25 \quad \frac{I_{B(II)}}{I_{B(I)}} = 1,78 \quad \frac{I_{B(I)}}{I_{B(II)}} = 0,56$$

$$\text{Log } \frac{I_{B(III)}}{I_{B(II)}} = 2,12 - 2,05 = 0,07 \quad \frac{I_{B(III)}}{I_{B(II)}} = 1,17$$

Si l'on pose I sec avec 3650, il faudra pour obtenir un noircissement identique poser 6/10 de seconde avec 4047 et I sec 17 avec 3.130. A énergie égale l'émulsion B est donc 4 fois plus sensible (2,5/0,6) pour 4047 et 1,5 fois (1,66/1,17) pour 3130 que pour 3650.

Comparaison des émulsions A et B -

Radiation 4047 (I)

<u>Emulsion</u>	<u>L cor</u>	<u>Densité</u>
A	61	1,25
B	69	2,37
Log $\frac{I_{A(I)}}{I_{B(I)}} = 2,37 - 1,25 = 1,12$		$\frac{I_{A(I)}}{I_{B(I)}} = 13,2$

Pour obtenir avec la radiation 4047 un même noircissement, il faudra poser 13 fois plus longtemps avec l'émulsion A qu'avec l'émulsion B -

Radiation 3650 (II)

<u>Emulsion</u>	<u>L cor.</u>	<u>Densité</u>
A	62	1,33
B	68	2,12
Log $\frac{I_{A(II)}}{I_{B(II)}} = 2,12 - 1,33 = 0,79$		$\frac{I_{A(II)}}{I_{B(II)}} = 6,16$

Pour la radiation 3650, l'émulsion A est 6 fois moins rapide que l'émulsion B

Radiation 3130 (III)

<u>Emulsion</u>	<u>L cor.</u>	<u>Densité</u>
A	60	1,17
B	67,5	2,05
Log $\frac{I_{A(III)}}{I_{B(III)}} = 2,05 - 1,17 = 0,88$		$\frac{I_{A(III)}}{I_{B(III)}} = 7,59$

Il faudra donc multiplier par 7,5 le temps de pose utilisé avec l'émulsion B pour produire sur A un noircissement identique.

Avec les démultiplications de l'appareillage et le mode d'interprétation utilisé, l'erreur possible est de l'ordre de 20%.

On peut donc dire que l'émulsion A est environ 10 fois moins sensible que l'émulsion B.

III -

ETUDE DE L'ABSORPTION (37-38)

La mesure de l'absorption a pour but de déterminer la réduction que produit sur des radiations, l'introduction de la substance étudiée.

Ce phénomène est régi par les lois de BEER-LAMBERT qui peuvent se condenser dans la formule :

$$I = I_0 \cdot 10^{-\Delta \cdot c \cdot e}$$

dans laquelle I est l'intensité après passage à travers la substance absorbante, I_0 l'intensité initiale de la radiation, Δ un coefficient propre à la substance absorbante, c la concentration de la solution traversée, e l'épaisseur de cette solution.

Le coefficient Δ varie selon les unités choisies pour évaluer c et e et de nombreuses unités dérivent de cette formule suivant le but poursuivi par les expérimentateurs.

Utilisant ces méthodes dans un but d'analyse quantitative, j'ai déterminé le coefficient Δ correspondant à une concentration c égale à 1%, et à une épaisseur e égale à 1 cm.

Parmi les notations utilisées pour mesurer l'absorption, j'ai choisi la densité optique, se prêtant particulièrement bien au calcul et facilement transformable en notations diverses.

La loi de BEER LAMBERT devient :

$$D = \text{Log} \frac{I}{I_0} = \Delta \cdot c \cdot e \quad \text{d'où} \quad \Delta = \frac{D}{c \cdot e}$$

Le coefficient d'extinction moléculaire, correspondant à une concentration de 1 molécule pour 1000 de solution, est égal à $\frac{M \cdot \Delta}{10}$. On l'obtient donc en multipliant $\frac{\Delta}{10}$ par le poids moléculaire de la substance étudiée.

Avec l'appareillage réalisé, il est possible de résoudre ces divers problèmes, tant pour les liquides que pour les solides, soit en réduisant le flux incident à l'aide du système de polariseurs, soit en combinant les deux modes d'action, de manière à obtenir sur le récepteur des effets égaux, les autres conditions expérimentales (nature et intensité de la source, émulsion, durée et température de développement) demeurant identiques.

Au fur et à mesure que l'épaisseur de la cuve augmente, ou que le croisement des polariseurs réduit le flux incident, les radiations disparaissent du cliché, d'autant plus rapidement qu'elles sont plus absorbées.

La position d'un noircissement donné ou de la fin du noircissement permet donc de déterminer la valeur de l'absorption produite par la substance étudiée pour les diverses radiations de la source, et d'obtenir par l'interprétation des résultats obtenus, la solution du problème que l'on se propose de résoudre.

Je vais exposer les techniques permettant, avec mon appareillage, d'effectuer ces diverses mesures.

A - Absorption d'un liquide ou d'une solution.

1) - Etude qualitative -

La solution à étudier est placée dans le réservoir de la cuve à épaisseur variable.

A l'origine, les deux faces de quartz de cette cuve sont juxtaposées (épaisseur 0). Les polariseurs sont parallèles ($\rho_0 = 90^\circ$) ($D = 0$).

On embraise la cuve et l'on tire un spectrogramme.

Les longueurs de noircissement obtenues, permettent de déterminer les épaisseurs du liquide correspondant pour chaque radiation au seuil de l'émulsion utilisée.

Si l'absorption est considérable, les longueurs de noircissement obtenues sont très faibles, l'interprétation du cliché est difficile et les erreurs sont grandes.

Dans ce cas, il y a lieu de diluer la solution étudiée, de manière à obtenir un noircissement plus long.

Soit l la longueur de noircissement avec la solution initiale de concentration c , dans la radiation la moins absorbée de la région spectrale où se manifeste l'absorption sélective à étudier, et L la longueur de noircissement que l'on veut obtenir sur le spectrogramme, la concentration C donnant cette longueur L sera donnée par la formule :

$$C = \frac{l \times c}{L}$$

On peut également obtenir un noircissement plus long en augmentant le temps de pose par démultiplication du moteur d'entraînement.

Dans tous les cas, il est indispensable de comparer le spectrogramme étudié avec un spectrogramme correspondant au solvant pur obtenu dans les mêmes conditions expérimentales afin de ne pas attribuer au corps étudié une absorption provenant soit de ce solvant, soit de pièces optiques du spectrographe et de ne pas tenir compte, dans l'évaluation de l'absorption, de

la sensibilité de l'émulsion qui peut être très variable selon la longueur d'onde de la radiation étudiée.

Les spectres d'absorption ainsi obtenus représentent des photographies d'identité de la substance examinée, sans que le coefficient d'agrandissement, ni les déformations provenant de la nature de la source de radiation et de la sensibilité chromatique de l'émulsion utilisée soient déterminés.

Ils ne sont comparables entre eux que s'ils ont été obtenus dans des conditions expérimentales rigoureusement identiques.

C'est pourquoi, lorsque l'on veut comparer deux de ces spectres il est préférable de les tirer consécutivement sur la même plaque.

Dans ces conditions, il est possible d'en tirer des résultats analytiques intéressants.

2) - Etude quantitative (fig.5)

Avec l'appareillage réalisé, il est possible d'obtenir des résultats quantitatifs absolus.

Pour y parvenir, on réalise sur la même plaque deux clichés enregistrant l'un, les effets dus à l'absorption par le liquide, l'autre ceux produits par la rotation du polariseur : la mesure des longueurs de noircissement dans une même radiation permet de déterminer très rapidement la valeur absolue de l'absorption due au produit étudié. Dans cet exposé, je considérerai pour simplifier le raisonnement, les distances qui séparent l'origine du noircissement de sa fin. Mais, le raisonnement peut s'appliquer aux distances séparant l'origine du noircissement d'une région d'opacité donnée.

Pour la partie supérieure, nous mettons entre la lentille et le polariseur placé au maximum d'éclairement, la cuve à épaisseur variable, réglée à épaisseur nulle et garnie du liquide à étudier. La concentration de cette solution, à la suite d'une étude qualitative préliminaire, a été choisie de telle sorte que le spectre d'absorption s'inscrive en entier sur la première moitié de la plaque. La cuve est reliée au moteur d'entraînement et, dans une radiation déterminée, on peut évaluer la longueur l_1 du noircissement correspondant à une épaisseur e_0 de la solution absorbante annulant l'action de la radiation sur l'émulsion photographique.

On a $e_0 = k \times l_1$, k étant un coefficient dépendant de la réalisation mécanique de l'appareil.

Si l'on appelle δ la densité optique totale amenant la disparition du noircissement de la plaque, D celle de l'appareil, d celle de la cuve et du solvant sous l'épaisseur e_0 , Δ celle du corps étudié sous l'épaisseur e_0 et pour une concentration c on a $\delta = D + d + \Delta$

Pour réaliser le deuxième cliché, nous remplissons la cuve de solvant pur, et nous donnons à son épaisseur la valeur fixe e_0 . Toutes les conditions expérimentales (fentes, source) étant identiques à celles utilisées pour l'obtention du premier cliché, nous mettons le polariseur en relation avec le moteur. A mesure que la plaque se déplace l'angle, entre les plans de section principale des deux prismes de Glan augmente, et pour une certaine valeur de cet angle, le noircissement d'émulsion de la radiation étudiée cesse. La longueur l_2 du noircissement permet d'évaluer ρ : en effet, on a : $\rho = K \times l_2$; K étant une constante de l'appareil dépendant de la démultiplication adoptée.

La connaissance de ρ permet de calculer la densité optique provenant du croisement des prismes de Glan, soit $d\rho$

Cette densité est immédiatement obtenue à l'aide d'une table de correspondance établie pour les démultiplications adoptées. De sorte que l_2 peut être immédiatement converti en $d\rho$

Dans ce second cliché, la densité S , amenant la disparition du noircissement, a la même valeur que dans le premier cliché, puisqu'on utilise la même émulsion dans des conditions expérimentales identiques. On peut donc écrire :

$$S = D + d + d\rho$$

On déduit, alors, que $\Delta = d\rho$ et représente la densité optique du corps étudié, examiné sous une épaisseur e_0 et une concentration c .

La densité sous une épaisseur de 1 cm et pour une concentration de 1 %, notation se prêtant bien au calcul d'analyses quantitatives et aux transformations en coefficients d'absorption d'extinction ou de transparence moléculaires, souvent utilisés dans les mesures spectrographiques sera :

$$D \text{ 1 cm 1\%} = \frac{d\rho}{e_0 \times c}$$

La détermination de l_1 permet d'évaluer e_0 ; celle de l_2 donne la valeur de d . Donc de la longueur du noircissement photographique obtenu sur chacun des deux clichés constituant cette plaque, il est possible de déduire très facilement la valeur absolue de l'absorption d'une radiation.

Dans le cas d'une solution faiblement absorbante, on emploie les mêmes techniques que pour un corps solide en utilisant la cuve garnie de la solution sous une épaisseur fixe convenable.

Pour faciliter l'interprétation des spectrogrammes, on tire sur quelques millimètres un spectre de l'arc de mercure au début et à la fin du cliché.

Pour obtenir des résultats encore plus précis et éviter les erreurs pouvant provenir d'une différence de sensibilité de l'émulsion sur la surface de la plaque nous avons construit un commutateur tournant pouvant être entraîné par le moteur, et permettant d'inscrire successivement sur la plaque 48 spectres d'égale hauteur. En utilisant les renseignements tirés des clichés précédents, on peut obtenir un cliché de spectres imbriqués, très rapidement et sans tâtonnement.

APPLICATIONS

I - Etude de l'Absorption du Chlorhydrate de Cocaïne

Disposant de OG20 de produit, nous avons fait une solution mère à 2 %, qui, diluée au 1/10, au 1/100, au 1/1000 a donné des solutions à 0,20%; 0,02%; 0,002%.

En remplissant successivement la cuve à épaisseur variable avec ces solutions, le polariseur étant fixe au maximum d'éclairement et la cuve embrayée, nous obtenons les spectrogrammes 1, 2, 3 et 4. (Lampe Chalonge; Superfulgur pour effet Raman).

Nous faisons enfin dans les mêmes conditions un spectrogramme avec le solvant pur (eau distillée) comportant deux parties. L'une correspondant à la variation d'épaisseur de la cuve, la seconde à la rotation du polariseur, la cuve ayant une épaisseur fixe de 10mm; (Spectrogramme 5).

L'examen de ce dernier spectrogramme nous montre que le noircissement est régulier et que, par conséquent, le solvant ne présente pas d'absorption sélective. Le spectrogramme de rotation de polariseur nous renseignera sur la densité correspondant au seuil de l'émulsion pour diverses radiations.

1) Etude qualitative -

L'examen des clichés 1, 2, 3 et 4 nous montre que c'est le cliché 2, correspondant à une concentration de 0,2% qui se prête le mieux à l'interprétation. Cependant le noircissement le plus long est de 55 mm alors que nous disposons de 90 mm.

C'est pourquoi nous effectuons le cliché qui va nous servir à faire l'étude de l'absorption avec une solution renfermant $0,2 \times 55/90 = 0,122 = 0,125\%$ soit $1/800$

Le polariseur étant au maximum d'éclairement nous tirons dans les premiers millimètres un spectre de mercure. Puis nous embrayons la cuve réglée à zéro et chargée de la solution à $1/800$. Après avoir impressionné 9 cm de plaque et atteint une épaisseur de cuve de 9 mm. nous enlevons la cuve et nous tirons



FIG. 5. — Absorption quantitative (Principe).



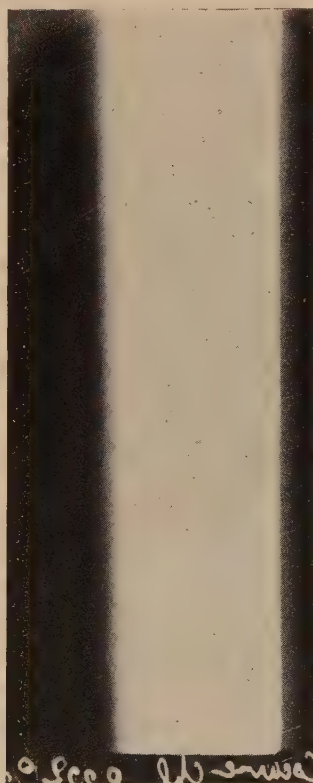
CLICHÉ 1. — Cocaïne 2 %.



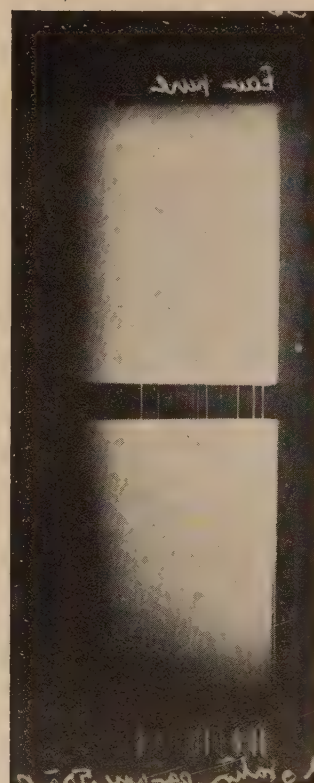
CLICHÉ 2. — Cocaïne 0,2 %.



CLICHÉ 3. — Cocaïne 0,02 %.



CLICHÉ 4. — Cocaïne 0,002 %.



CLICHÉ 5. — Solvant (Eau).

sur le reste de la plaque un nouveau spectre de mercure. L'interprétation du cliché 6 ainsi obtenu en observant la limite de transparence sur l'opaline quadrillée, donne les résultats consignés dans le Tableau A et représentés par la courbe A.

La raie 3650 étant placée sur le 7ème millimètre de l'opaline, les longueurs d'onde sont données pour chaque millimètre par le tableau précédemment établi et sont portées en abscisses.

En ordonnées négatives, nous portons les valeurs correspondantes de $10 \times l \times c$, l étant la longueur de noircissement observée, c la concentration en gr pour 100 cc de la solution utilisée.

$10 \times l \times c$ représente l'épaisseur en 1/100 de millimètres d'une solution à 1% produisant sur l'émulsion le même effet.

Ce mode de notation permet de faire des comparaisons faciles entre divers spectrogrammes, à la condition d'utiliser les mêmes conditions expérimentales (Source, émulsion, développement) et d'en tirer éventuellement des résultats quantitatifs.

Le tableau A' et la courbe A' sont donnés par l'interprétation du spectrogramme à l'aide du projecteur étalonné qui permet d'obtenir une plus grande précision dans l'évaluation des longueurs d'onde.

Si on compare les résultats obtenus par les deux modes d'interprétation, on constate que le rapport des ordonnées pour différentes longueurs d'onde est constant, aux erreurs expérimentales près.

Si l'on considère les radiations caractéristiques 2725 et 2615, le rapport $\text{Ord. } 2725 / \text{Ord. } 2615$ est égal pour A à $21,25 / 31,25 = 0,68$ et pour A' à $A_{2,5} / 62,5 = 0,68$.

La détermination des radiations présentant des maxima ou des minima d'absorption, ainsi que les rapports des longueurs de noircissements pour ces diverses radiations, permet l'identification de la substance étudiée à une substance connue, présentant des caractéristiques spectrales analogues, à la condition de respecter les mêmes conditions expérimentales dans l'obtention des spectrogrammes.

De plus, si ces conditions sont respectées, il est possible de doser la quantité de substance contenue dans une solution avec une approximation suffisante.

C'est ainsi que nous avons pu en moins d'une demi-heure identifier et doser le contenu d'une ampoule de 1 cc pour injection hypodermique.

Ayant tiré un spectre avec la solution à étudier dans les conditions expérimentales que nous avons adoptées pour toutes nos mesures, nous avons trouvé, en l'interprétant, des valeurs de $10 \times L \times c$ identiques à celles produites pour les mêmes ra-

diations par le Chlorhydrate de cocaïne.

Dans la radiation 2725, la longueur de noircissement mesurée était de 11mm, correspondant à une épaisseur de cuve de 110/100 mm. La valeur de $10 \times l \times c$ pour cette radiation étant de 21,25, la concentration de la solution étudiée était donc $21,25/110 = 0 \text{ gr } 193\% = 0 \text{ gr } 2 \%$.

Pour la radiation 2615 la longueur de noircissement était de 16 mm ce qui donne pour $10 \times l \times c = 31,25$ une concentration de $31,25/160$ soit 0 gr 195. = 0 gr.2 %.

A - Opaline quadrillée- Cocaïne chlorhydrate 0,125 %

λ	mm.	l	10 l c
de 4.900 A ₂		> 90	
à 2.860	14	90	112,5
2.790	15	25	31,25
2.725	16	17	21,25
2.670	17	20	25
2.615	18	25	31,25
2.565	19	20	25
2.520	20	12	15
2.480	21	6	7,5
2.440	22	3	3,75
2.397	23	1	1,25
2.360	24	0,5	0,625
2.325	25	0	0

A₁ - Projecteur étalonné - Cocaïne Chl 0,125 %

λ	1	10 lc	λ	1	10 lc
2.300	0		2.600		
2.310			2.610	50	62,5
2.320			2.620		
2.330			2.630	46	57,5
2.340			2.640		
2.350	I	I,25	2.650	39	48,75
2.360			2.660		
2.370			2.670		
2.380			2.680		
2.390			2.690		
2.400			2.700		
2.410	2	2,50	2.710		
2.420			2.720		
2.430	3	3,75	2.730		
2.440			2.735	34	42,5
2.450	4	5	2.740		
2.460	5	6,25	2.750		
2.470	6	7,50	2.760		
2.480	7	8,75	2.770		
2.490	8	10	2.780		
2.500	10	12,5	2.790		
2.510	15	18,75	2.800		
2.520	18	22,5	2.810		
2.530	20	25	2.820		
2.540	24	30	2.830		
2.550	28	35	2.840		
2.560	34	42,5	2.850	39	48,75
2.570	39	48,75	2.860	46	57,50
2.580	46	57,50	2.870	80	100
2.590			2.880		
			2.890		
			2.900		

L'ampoule de lcc examinée renfermait donc deux milligrammes de Chlorhydrate de cocaïne.

Avec l'appareillage et l'émulsion utilisés, il est possible d'évaluer des longueurs de noircissement de 90 mm correspondant à 900/100 de millimètres d'épaisseur de cuve. On peut donc dans la radiation la moins absorbée (2615) doser des solutions dont la concentration est de $31,25/900 = 0 \text{ gr.}034 \%$. Comme pour cette épaisseur la cuve renferme un peu moins de lcc, il est possible d'identifier et de doser le chlorhydrate de cocaïne avec 3/10 de milligramme de produit.

La sensibilité de la méthode est encore augmentée si on utilise des cuves de plus faible section, permettant pour un même volume de liquide d'obtenir une épaisseur plus grande, ou d'utiliser un volume de solution plus réduit.

On peut également employer des émulsions moins sensibles ou diminuer le temps de pose.

La précision obtenue est suffisante. Dans le dosage que nous venons d'exposer, si l'on prend 17 au lieu de 16 comme longueur du noircissement de la radiation 2615, on trouve comme concentration de la solution 0,184 % au lieu de 0,195 %, soit une quantité de cocaïne Chl de 1 mg 84 au lieu de 1 mg 93, soit une erreur de 0 mg 09.

2) Etude quantitative absolue -

L'examen des spectrogrammes obtenus lors de l'étude quantitative montre que pour une concentration de 0,2%, la longueur du noircissement dans la radiation 2615 présentant le minimum d'absorption est d'environ 60 mm. Ne disposant que de la moitié de la plaque pour enregistrer le spectre d'absorption, nous utiliserons une solution à 0,25% donnant une longueur de noircissement de

$$\frac{60 \times 0,2}{0,25} = 48 \text{ mm.}$$

D'autre part, la plaque consacrée à l'étude du solvant pur montre que la diminution du noircissement est inappréciable dans les premiers centimètres. A l'origine du cliché de rotation, nous placerons le polariseur de manière que $\rho_0 = 50^\circ$. Ainsi, dans l'évaluation de la longueur de noircissement, nous devons ajouter au nombre de mm trouvé, 32 mm, correspondant à l'angle de 40° ($40 / 1,25$) dont on a fait tourner préalablement le polariseur.

Sur les premiers millimètres de la plaque, on tire un spectre de l'arc de mercure, puis le polariseur étant au maximum d'éclairement ($\rho_0 = 90^\circ$) on embrasse la cuve à épaisseur variable, réglée à zéro et l'on fait un spectre d'absorption de 50 mm. On enlève la cuve. On tire sur 2 mm un spectre de l'arc de mercure. Puis on replace la cuve remplie de solvant pur sous une épaisseur de 5 mm. On règle le polariseur de manière que $\rho_0 = 50^\circ$. On embrasse le polariseur et l'on tire un spectre de rotation sur 50 mm de plaque. Enfin on termine le cliché par un spectre de mercure.

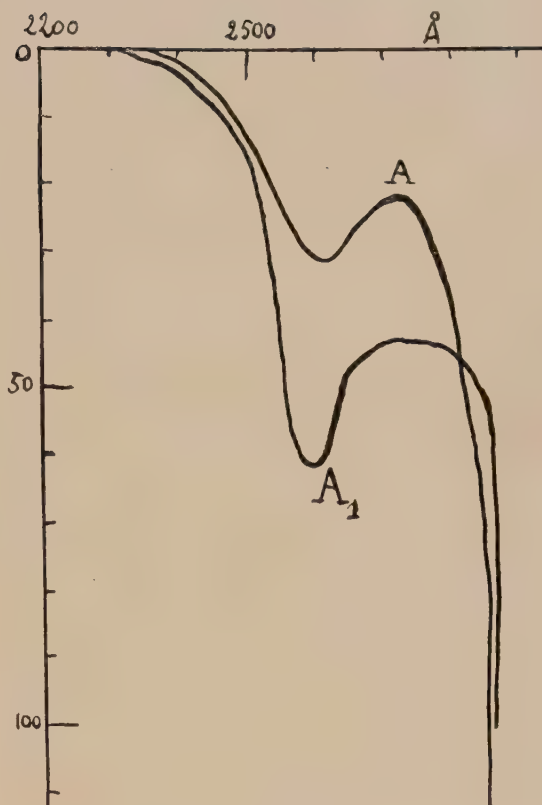
On obtient ainsi le spectrogramme 7 que nous allons maintenant interpréter.

Cette interprétation faite sur l'opaline quadrillée nous donne les résultats réunis sur le tableau A².

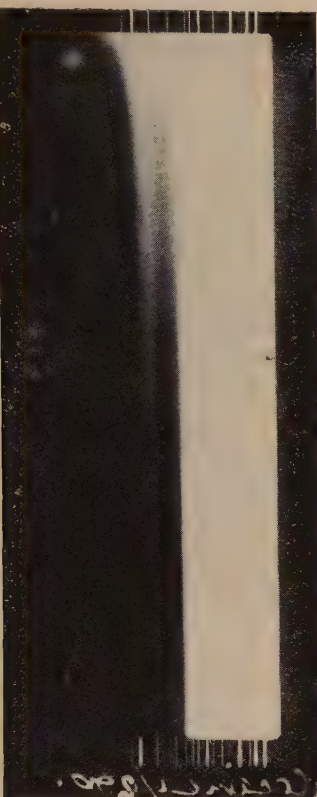
Des résultats plus précis peuvent être obtenus en déterminant la position de la limite de transparence. Dans ce cas on

Etude qualitative
de
l'Absorption du Chl. de Cocaïne

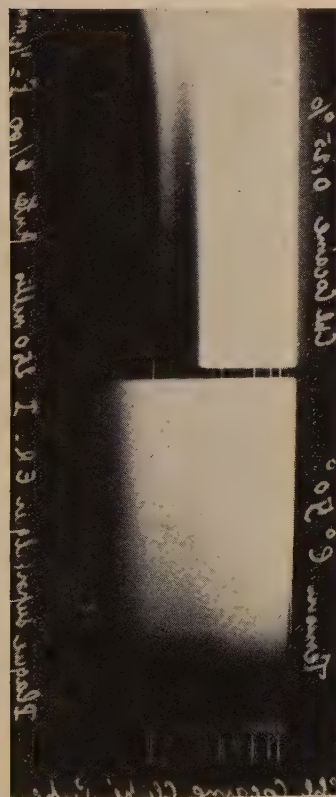
Courbe A : opaline quadrillée ;
Courbe A₁ : projecteur étalonné.
En abscisses : longueurs d'onde ;
En ordonnées : — 10 l c ; (l = longueur
de noircissement en mm ; c = con-
centration de la solution).



COURBES A et A₁



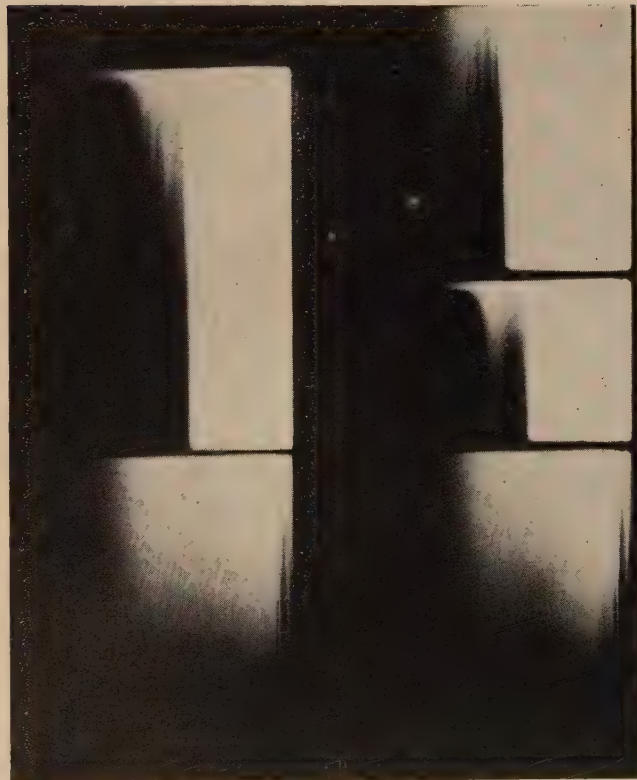
CLICHÉ 6. — Cocaïne 0,125 %.



CLICHÉ 7.



CLICHÉ 8.



1
Mélange éphédrine-
cocaïne.
Rotation solvant.

2
Ephédrine-
cocaïne.
Rotation solvant

CLICHÉS 21.

peut utiliser des solutions plus diluées et réduire l'importance de l'erreur provenant de l'interprétation du cliché d'absorption. D'autre part, l'erreur sur l'interprétation du cliché de rotation est également diminuée. On travaille sur une zone où la densité croît très lentement pour une variation notable de la longueur mesurée sur le cliché. Dans le cas actuel, une erreur de 1 mm sur cette longueur correspond à une différence de densité de 0,04 pour l'interprétation par limite de transparence, et de 0,12 pour la fin des noircissements.

La plus grande précision est obtenue par le tirage et l'interprétation de spectre imbriqués.

En examinant le cliché de rotation, nous voyons qu'un noircissement appréciable (correspondant à la limite de transparence) est obtenu dans l'ensemble du spectre pour une longueur totale de 57 mm correspondant à une densité de 0,985 et un angle de $18^{\circ}75'$.

D'après les résultats précédemment obtenus, cette densité correspond, pour une solution à 1% à une épaisseur de cuve de $0,985/16 = 0 \text{ cm } 0615$ pour la radiation la moins absorbée et de $0,985/53,3 = 0 \text{ cm } 0185$ pour la radiation la plus absorbée.

Nous tirerons donc la série impaire avec la cuve remplie de solvant pur sous une épaisseur moyenne de 400 centièmes de millimètres, le polariseur tournant à $18^{\circ}75'$.

La série paire sera tirée en plaçant le polariseur à 90° et en donnant à la cuve remplie d'une solution à 0,1% des épaisseurs successivement croissantes, comprises entre 180 et 620 centièmes de millimètres, soit d'un cliché à l'autre une variation de $\frac{620 - 180}{23} = 19,1$, chiffre que nous arrondirons à 20 centièmes pour élargir la gamme des noircissements.

Ces données permettent d'établir le tableau A³ guidant nos opérations pour l'obtention du cliché 8 dont l'interprétation précise nécessite l'emploi d'un microphotomètre.

Un résultat identique pourrait être obtenu en tirant la série fixe, le polariseur étant à $\rho = 90^{\circ}$, la cuve réglée à une épaisseur convenable et chargée d'une solution de concentration judicieusement choisie.

La série variable serait obtenue en utilisant la cuve pleine de solvant sous la même épaisseur et en donnant au polariseur des angles ρ décroissants, correspondant à des densités croissantes. C'est cette technique qu'il faut utiliser si le solvant présente une absorption appréciable.

Le tableau A⁴ donne les éléments pour l'obtention d'un tel cliché dans le cas présent. Mais le tirage de ce cliché n'offre pas dans cette étude d'intérêt particulier, l'eau ne présentant pas d'absorption notable dans la gamme des radiations étudiées. D'autre part le réglage précis de la position du polariseur

est plus difficile à effectuer avec précision que celui de l'épaisseur de la cuve.

TABLEAU A²

ABSORPTION QUANTITATIVE ABSOLUE

Chlorhydrate de Cocaïne 0, gr. 25%

Interprétation du Cliché N° 6 sur opaline quadrillée
(Limite de noircissement)

mm	A	1 0,25%	e ₀ cm	1 2	Δ e ₀ 0,25%	D I% Icm
15	2790	13	0,13	52	0,75	23
16	2725	10	0,10	51	0,71	28,4
17	2670	12	0,12	50	0,67	22,3
18	2610	15	0,15	48	0,6	16
19	2565	11	0,11	47	0,57	20,7
20	2520	5	0,05	43	0,46	36,8
21	2480	3	0,03	41	0,40	53,3

Le polariseur étant placé à l'origine du cliché de rotation sur 50° au lieu de 90°, il y a lieu de tenir compte de ce fait dans l'évaluation de l_2 qui est égal à la longueur mesurée sur le cliché augmentée de la longueur de noircissement de 40° soit de 32 mm.

La valeur de Δ peut alors être directement donnée par la table de correspondance.

II - Dosage d'un mélange de Chlorhydrate de Cocaïne et de Chlorhydrate d'Ephedrine en solution. (Clichés 21 I et 21 II)

Le volume de l'échantillon à doser était de 5 cm³.

La solution a été évaporée et le résidu dissous dans 1 cc d'eau, ce volume étant suffisant pour en faire l'étude spectrale.

Sur un premier cliché, j'ai tiré successivement :

- 1° le spectre d'absorption du chlorhydrate d'éphédrine (solution aqueuse à 2%).
- 2° le spectre d'absorption du chlorhydrate de cocaïne (solution aqueuse à 0,5%).
- 3° un spectre de rotation du polariseur avec le solvant pur.

Sur un second cliché effectué dans des conditions expérimentales identiques, nous avons tiré :

- 1° le spectre d'absorption de la solution concentrée.

TABLEAU A³

PLAQUE N° A.240 SUBSTANCE Cocaïne Chl Solvant Eau

Radiations étudiées Spectre total

SERIE IMPAIRE FIXE Mm.de plaque SERIE PAIRE VARIABLE

	0		
Prisme 18° 75	1-----2	170	Prisme 90
Densité 0,985	3-----4	190	Densité 0
Solution solvant pur	5-----6	210	Solution 0,1
Cuve 400	7-----8	230	Cuve : variable
	9-----10	250	Ecart : 170-630
	11-----12	270	d 20
	13-----14	290	
	15-----16	310	
	17-----18	330	
	19-----20	350	
	21-----22	370	
	23-----24	390	
	25-----26	410	
	27-----28	430	
	29-----30	450	
	31-----32	470	
	33-----34	490	
	35-----36	510	
	37-----38	530	
	39-----40	550	
	41-----42	570	
	43-----44	590	
	45-----46	610	
	47-----48	630	
	49-----98		

Marque de la plaque : Afga Isopan Fente plaque 2mm Fente objectif
 Intensité de la source 250 millis. Spectre de mercure 8/100
 sur 1 et 49

TABLEAU A⁴

PLAQUE N° A.242 SUBSTANCE Chl Cocaïne SOLVANT Eau

Radiations étudiées Spectre total

SERIE IMPAIRE FIXE

Mm de plaque

SERIE PAIRE VARIABLE

		D	ρ°	
	1-----0			
	2-----2	0,20	52.59	Prisme variable
Prisme 90°	3-----4			
Densité 0	5-----6	0.24	49.34	Densité variable
Solution 0, 1 %	7-----8			
Cuve 184	9-----10	0.28	46.42	Solution : Solvant
	11-----12			
	13-----14	0.32	44.42	Cuve : 184
	15-----16			
	17-----18	0.36	41.35	Ecart 0,20 I, I2
	19-----20			
	21-----22	0.40	39.12	d : 0,04
	23-----24			
	25-----26	0.44	37.05	
	27-----28			
	29-----30	0.48	35.13	
	31-----32			
	33-----34	0.52	33.33	
	35-----36			
	37-----38	0.56	31.66	
	39-----40			
	41-----42	0.60	30.075	
	43-----44			
	45-----46	0.64	28.6	
	47-----48			
	49-----50	0.68	27.2	
	51-----52			
	53-----54	0.72	25.88	
	55-----56			
	57-----58	0.76	24.63	
	59-----60			
	61-----62	0.80	23.46	
	63-----64			
	65-----66	0.84	22.34	
	67-----68			
	69-----70	0.88	21.28	
	71-----72			
	73-----74	0.92	20.29	
	75-----76			
	77-----78	0.96	19.33	
	79-----80			
	81-----82	1.-	18.43	
	83-----84			
	85-----86	1.04	17.58	
	87-----88			
	89-----90	1.08	16.77	
	91-----92			
	93-----94	1.12	15.98	
	95-----96			

Marque de la plaque Afga Isopan Fente plaque 2 mm - Fente objectif

Intensité de la source 250 millis - Spectre de mercure sur 1 et 49

2° le spectre de rotation du polariseur avec le solvant pur.

Plaçant le cliché I sur l'opaline quadrillée nous avons constaté que l'absorption de l'éphédrine commence au 17ème millimètre, tandis que celle de la cocaïne débute au 14ème. L'absorption enregistrée dans le second cliché entre les 14 et 17èmes millimètres n'est donc imputable qu'au chlorhydrate de cocaïne.

D'autre part, la zone d'absorption mesurable commune aux deux spectres s'étend entre les 17ème et 20ème millimètres. Pour la radiation correspondant à 19mm5., je constate dans le premier cliché une différence considérable entre l'absorption de l'éphédrine qui passe par un maximum et celle de la cocaïne qui passe par un minimum.

En étudiant de diverses manières l'absorption dans les radiations correspondant aux 15ème millimètre (2790 A°) et 19,5mm. (2540 A°) Nous avons obtenu les résultats suivants :

I) Etude des spectres d'absorption.

Les clichés I et II ayant été obtenus dans les mêmes conditions de source, d'émulsion et de développement, nous pouvons en première approximation comparer leurs noircissements.

Interprétation sur l'opaline quadrillée (limite de transparence)

	2790 A°	2540 A°
Chl Ephédrine 2%		4mm
Chl Ephédrine 1%		8mm
Chl Cocaïne 0,5%	4mm	4mm
Chl Cocaïne 1%	2mm	2mm
Mélange { X% Eph. Y% Coc.	8mm	4mm

En utilisant les formules que nous avons précédemment établies (38) on obtient :

- Radiation 2790 A° : Concentration en cocaïne $Y = \frac{2}{8} = 0,25\%$

Radiation 2540 A° : $\frac{I}{4} = \frac{X}{8} + \frac{Y}{2} = \frac{X}{8} + \frac{0,25}{2}$

d'où $X = 1\%$

.../...

Interprétation sur l'opaline quadrillée (fins des noircissements)

	2790 A°	2540 A°
Chl Ephédrine 2%		164mm
" " 1%		32mm
Chl Cocaïne 0,5%	13mm	10mm
" " 1%	6,5mm	5mm
Mélange { X% Eph.		
{ Y% Coc.	26mm	12mm

D'où, en appliquant les mêmes formules :

$$\text{Radiation 2790 Concentration en Cocaïne } Y\% = \frac{6,5}{26} = 0,25\%$$

$$\text{Radiation 2540 } \frac{I}{12} = \frac{X}{32} + \frac{Y}{5} = \frac{X}{32} + \frac{0,25}{5}$$

$$\text{d'où Concentration en Ephédrine } X\% = 0,97\%$$

II) Etude des spectres d'absorption et de rotation.

Cette étude donne des résultats plus précis car elle élimine toutes les causes d'erreurs pouvant provenir des variations possibles des conditions expérimentales. D'autre part si l'on a établi précédemment les courbes d'absorption en densité 1% Icc, on peut réduire les opérations au tirage et à l'interprétation du second cliché.

Dans les deux clichés, la fin du noircissement des spectres de rotation est identique.

Pour 2790 A° la longueur du noircissement est de 66mm correspondant à une densité de 1,75.

Pour 2540 A°, elle est de 65mm et correspond à une densité de 1,62.

En appliquant les formules que nous avons établies au début de ce chapitre, nous obtenons pour 2790 A°

$$\text{Cliché I Densité cocaïne } 1\%I_{cm} = \frac{1,75 \times 100}{13 \times 0,5}$$

$$\text{Cliché II Densité cocaïne } Y\%I_{cm} = \frac{1,75 \times 100}{26 \times Y}$$

$$\text{D'où } Y = \frac{13 \times 0,5}{26} = 0,25 \%$$

Pour 2540 A° on a

$$\text{Cliché I Densité Ephédrine } 1\% \text{Icm} = \frac{1,62 \times 100}{16 \times 2}$$

$$\text{Densité cocaïne } 1\% \text{Icm} = \frac{1,62 \times 100}{10 \times 0,5}$$

$$\text{Cliché II Densité (X éph\% + Y coc\%) Icm} = \frac{1,62 \times 100}{12}$$

Cette dernière densité est la somme de la densité due à X% d'éphédrine, soit $\frac{1,62 \times 100 \times X}{16 \times 2}$ et de la densité due à une solution de cocaïne à 0,25% soit $\frac{1,62 \times 100 \times 0,25}{10 \times 0,5}$

En égalisant ces valeurs, on a :

$$\frac{1,62 \times 100}{12} = \frac{1,62 \times 100 \times X}{16 \times 2} + \frac{1,62 \times 100 \times 0,25}{10 \times 0,5}$$

$$\text{d'où } X = 0,97 \%$$

Ces divers modes d'interprétation des spectrogrammes donnent des résultats sensiblement identiques.

La solution examinée renferme 0,25% de Cocaïne et 1gr % d'Ephédrine.

La solution initiale, 5 fois plus diluée, contient 0gr,05% de cocaïne et 0gr.20% d'éphédrine.

La prise d'essai de 5cc contient donc 0gr,0025 de cocaïne et 0gr,01 d'éphédrine.

En admettant une erreur de 10 %, due soit aux variations du secteur alimentant la lampe à hydrogène, soit à l'imprécision de l'interprétation, le résultat obtenu est exact à 2/10 de mg près pour la cocaïne et à 1 mg. pour l'éphédrine, précision comparable à celle que l'on peut obtenir avec une balance de précision.

Aucune méthode chimique n'est susceptible de permettre un tel dosage sur une prise d'essai aussi infime, avec une telle précision.

A noter également, que dans le cas présent où les substances étudiées ne sont pas modifiées par une irradiation aux U.V. l'échantillon examiné est intact et peut être soumis à de nouveaux essais.

Etude de substances décomposées par les radiations Ultra-Violettes -

De nombreuses substances subissent, sous l'action photo-chi-

mique des radiations ultra-violettes, des modifications profondes (oxydation, polymérisation, etc...) de sorte que pendant la prise du spectrogramme, la position des bandes d'absorption peut changer. Il en résulte des spectres d'absorption, dont les pointes de noircissement ne sont pas parallèles à la direction de déplacement de la plaque.

Dans ce cas, il y a lieu d'employer une cuve à épaisseur variable à circulation continue de la solution à examiner.

Il est également possible, avec ce spectrographe d'étudier la cinétique d'une réaction entraînant la modification de l'absorption ultra-violette, en plaçant le liquide à étudier dans la cuve réglée à une épaisseur convenable et donnant à la vitesse d'entraînement de la plaque, une valeur correspondante avec la vitesse de la réaction étudiée.

B - Etude d'un solide ou d'une solution peu absorbante.

1°) Etude qualitative -

Nous plaçons le corps solide ou la solution sous une épaisseur convenable entre la lentille collimatrice et le polariseur réglé au maximum d'éclairement.

Nous embrayons le polariseur et mettons le moteur en marche.

Le flux se trouve progressivement réduit par suite du croisement des prismes de Glan. Pour une radiation donnée, l'intensité correspondant au seuil de noircissement sera atteinte pour des rotations d'autant plus faibles que l'absorption de cette radiation par la substance sera plus grande. La plaque enregistrera donc des figures susceptibles, par l'examen des longueurs de noircissement ou des limites de transparence, de permettre l'étude qualitative de l'absorption.

L'épaisseur du solide ou de la solution étudiée sera choisie de manière à obtenir, à l'origine du spectrogramme, un noircissement notable dans la région spectrale que l'on désire étudier.

Dans l'étude de l'absorption d'un liquide ou d'une solution, il est bon de faire suivre un spectre d'absorption, pris avec la cuve à épaisseur variable par un spectre pris par rotation du polariseur, l'épaisseur de la cuve étant fixe et égale à celle qui avait été atteinte à la fin du premier cliché.

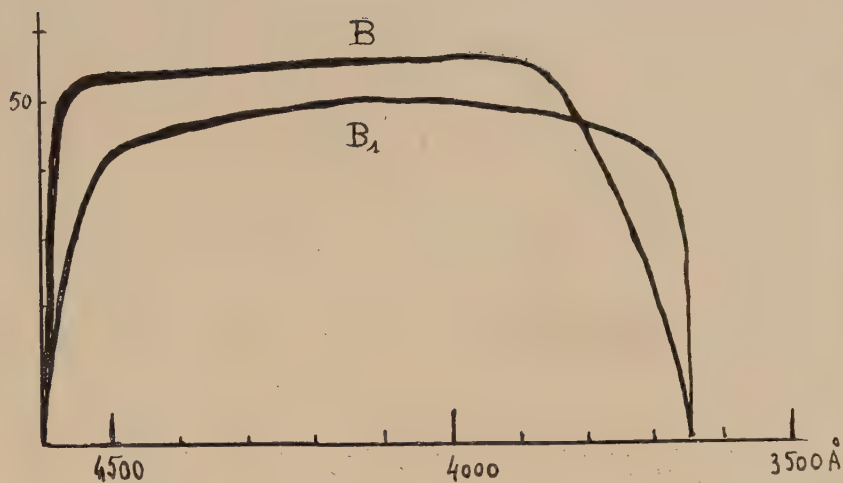
On peut ainsi faire apparaître des bandes d'absorption trop faibles pour être enregistrées dans le premier spectrogramme.

Le cliché 9 comprend deux parties :

D'abord le début d'un spectrogramme par variation d'épaisseur de cuve qui nous permet d'étudier l'absorption de la solution examinée pour des longueurs d'onde inférieures à 3020 Å; au-dessous le

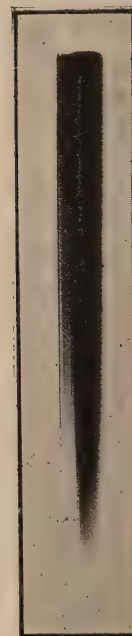


CLICHÉ 9.
Solution diluée.



COURBES B et B₁. — Verre d'optique. Absorption qualitative.

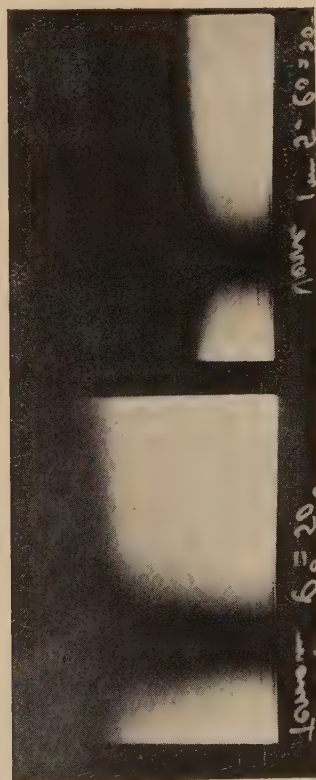
Courbe B : opaline quadrillée ;
— B₁ : projecteur étalonné.
en abscisses : longueurs d'onde en Ångströms ;
en ordonnées : longueur de noircissement en mm.



CLICHÉ 10.
Verre d'Optique.



FIG. 6. — Absorption
quantitative.
Corps solide (Principe).



CLICHÉ 20. — Absorption
quantitative
(Verre d'Optique).

spectrogramme obtenu par rotation du polariseur qui met en évidence l'existence d'une nouvelle et large bande d'absorption dont le maximum se manifeste pour 3.500 A° environ.

L'interprétation peut se faire soit sur l'opaline quadrillée, soit à l'aide du projecteur étalonné en observant soit les longueurs de noircissement, soit les limites de transparence.

Le cliché 10, les tableaux et les courbes B et B₁ ci-joints sont relatifs à l'étude de l'absorption d'un verre d'optique.

Dans les conditions expérimentales réalisées, la zone de transparence du verre examiné est compris entre 3.650 A° et 4.600 A° et présente un maximum vers 4.000 A° .

Les résultats ainsi obtenus sont purement qualitatifs.

Les densités évaluées d'après les longueurs de noircissement ou les limites de transparence, varient en sens inverse de la densité de la substance étudiée et leur valeur absolue n'a aucun sens précis. La valeur absolue de cette densité peut être obtenue en comparant les noircissements à ceux que l'on obtiendrait dans les mêmes conditions expérimentales en l'absence de corps solides ou en utilisant la cuve garnie de solvant pur sous la même épaisseur.

VERRE D'OPTIQUE

Analyse qualitative -

1^o Examen sur l'opaline quadrillée

Limite de transparence (Courbe B).

	Div mm	Longueur d'onde	L noircissement	Densité
Tableau B	3	4.590 A°	52 mm	0,75
	4	4.280	54 mm	0,84
	5	4.030	56 mm	0,93
	6	3.860	55 mm	0,88
	7	3.650	0	0

2^o Examen avec le projecteur étalonné (Courbe B₁)

	Longueur d'onde	Longueur de noircissement	Densité
Tableau B ₁	3.650 A°	0	0
	3.700 A°	43	0,458
	4.000 A°	50	0,67
	4.500 A°	43	0,458
	4.600 A°	0	0

Dans les conditions expérimentales réalisées, l'absorption est totale sauf dans la bande $3.700 \text{ A}^\circ - 4.600 \text{ A}^\circ$ avec une transparence plus grande vers 4.000 A° .

2°) Etude quantitative - (Fig.6)

Dans ce but, nous réalisons successivement sur la même plaque deux clichés de rotation.

Le premier, en intercalant entre la lentille collimatrice et le polariseur tournant, soit le corps solide, soit la solution de concentration c placée dans la cuve réglée à une épaisseur convenable, e .

Le second, en retirant le corps solide ou en remplaçant dans la cuve la solution par le solvant pur.

Je détermine les angles ρ_1 et ρ_2 amenant le noircissement dans la radiation étudiée à une valeur déterminée par la mesure des longueurs l_1 et l_2 et le tableau de correspondance précédemment établi, nous permet d'évaluer les densités d_1 et d_2 qui en dérivent.

Si l'on appelle δ la densité optique totale produisant le noircissement considéré, D celle de l'appareil, d celle de la cuve remplie de solvant pur sous l'épaisseur choisie e , Δ celle de la solution de concentration c et d'épaisseur e ou celle du corps solide, on a :

1°) dans le cas d'un corps solide :

$$\delta = D + \Delta + d \rho_1 \quad (\text{1er cliché})$$

$$\delta = D + d \rho_2 \quad (\text{2ème cliché})$$

$$\text{d'où } \Delta = d \rho_2 - d \rho_1$$

2°) dans le cas d'une solution :

$$\delta = D + d + \Delta + d \rho_1 \quad (\text{1er cliché})$$

$$\delta = D + d + d \rho_2 \quad (\text{2ème cliché})$$

$$\text{d'où } \Delta = d \rho_2 - d \rho_1$$

$$\text{et } D \text{ 1 cm 1 \%} = \frac{d \rho_2 - d \rho_1}{e \times c}$$

Il est également possible, pour augmenter la précision, de faire un cliché de spectres imbriqués, en utilisant le même dispositif que précédemment, et en tirant de l'interprétation du cliché que nous venons de réaliser les valeurs des angles à donner au polariseur tournant.

L'interprétation soit à l'aide de l'opaline quadrillée, soit

avec le projecteur étalonné, a montré que, pratiquement, l'erreur est de l'ordre de 10 %, erreur pratiquement acceptable, étant donné la faible quantité de produit sur laquelle elle porte (de l'ordre du 1/10^e de mg.)

Application

Etude d'un verre d'optique

Le cliché 20 a été obtenu dans les conditions que nous venons d'énoncer. Son interprétation a permis d'établir les tableaux B₂ et B₃. Les données pour l'obtention de spectres imbriqués sont également établies (Tableau B₄)

VERRE D'OPTIQUE

Cliché obtenu avec une fente de plaque de 2mm

Correction - Imm

Polariscour à l'origine $\rho = 50^\circ$

Correction + 32 mm

Longueur totale = longueur observée + 31 mm

Observation sur l'opaline quadrillée -

(Tableau B₂)

1^e Fin de noircissement

Div mm	Longueur d'onde	l_I	L_I	D_I	l_2	L_2	D_2	$\Delta = D_2 - D_I$
3	4.590 A°	20mm	51mm	0,71	29mm	60mm	1,17	0,46
4	4.280	22mm	53mm	0,79	30mm	61mm	1,25	0,46
5	4.030	24mm	55mm	0,88	31mm	62mm	1,33	0,45
6	3.825	23mm	54mm	0,84	31mm	62mm	1,33	0,49

(Tableau B₃)

2^e Limite de transparence - $\rho_0 = 90^\circ$ Correction 0
Correction fente : - Imm

Div mm	Longueur d'onde	l_I	L_I	D_I	l_2	L_2	D_2	$\Delta = D_2 - D_I$
3	4.590 A°	24mm	23mm	0,11	48mm	47mm	0,57	0,46
4	4.280	24mm	23mm	0,11	49mm	48mm	0,60	0,49
5	4.030	25mm	24mm	0,12	50mm	49mm	0,63	0,51
6	3.825	25mm	24mm	0,12	50mm	49mm	0,63	0,51

Il résulte de cette étude que le verre examiné arrête, dans les conditions expérimentales la totalité des radiations supérieures à 4.590 A° et inférieures à 3.825 A°.

Sa densité optique dans la bande 4.590 A° - 3.825A° est uniforme et sensiblement égale à 0,5.

TABLEAU B₄
 PLAQUE N° B.402 SUBSTANCE Verre optique SOLVANT
 Radiations étudiées

SERIE IMPAIRE FIXE	Mm de plaque	SERIE PAIRE VARIABLE	
Prisme 20°	1-----0	$\frac{D}{p^\circ}$	Prisme variable
Densité 0,93	2-----2	0,31	44,41
	3-----4		Densité variable
	4-----6	0,32	43,77
	5-----8		verre 2mm
	6-----10	0,33	43,15
	7-----12		Ecart 0,45 -
	8-----14	0,34	42,53
	9-----16		0,385
	10-----18		a 0,01
	11-----20	0,35	41,94
	12-----22		
	13-----24	0,36	41,35
	14-----26		
	15-----28	0,37	40,77
	16-----30		
	17-----32	0,38	40,22
	18-----34		
	19-----36	0,39	39,66
	20-----38		
	21-----40	0,40	39,12
	22-----42		
	23-----44	0,41	38,583
	24-----46		
	25-----48	0,42	38,07
	26-----50		
	27-----52	0,43	37,56
	28-----54		
	29-----56	0,44	37,05
	30-----58		
	31-----60	0,45	36,56
	32-----62		
	33-----64	0,46	36,07
	34-----66		
	35-----68	0,47	35,6
	36-----70		
	37-----72	0,48	35,13
	38-----74		
	39-----76	0,49	34,66
	40-----78		
	41-----80	0,50	34,22
	42-----82		
	43-----84	0,51	33,77
	44-----86		
	45-----88	0,52	33,33
	46-----90		
	47-----92	0,53	32,91
	48-----94		
	49-----96	0,54	32,48

Marque de la plaque Afga Isopan Fente plaque 2mm Fente objectif 6/100
 Intensité de la source 250 millis Spectre de mercure sur 1 et 49 2/100

IV.- ETUDE DU POUVOIR ROTATOIRE ET DE LA DISPERSION ROTATOIRE (37)

Disposons la substance à étudier entre les deux polariseurs placés au maximum d'éclairement ($\rho_0 = 90^\circ$) et faisons tourner le polariseur.

Pour une certaine valeur α_1 , variable suivant l'absorption de la radiation utilisée, l'action sur le récepteur s'annulera. Continuons à faire tourner le polariseur dans le même sens. Pour une certaine valeur α_2 , on enregistrera de nouveau, une action sur le récepteur.

Si la substance est inactive à la lumière polarisée, on aura :

$$\alpha_1 = \alpha_2$$

Si la substance est douée de pouvoir rotatoire α_1 sera différent de α_2 et l'angle dont le plan de polarisation a tourné, est donné par l'expression :

$$\hat{A} = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2}$$

Le même raisonnement s'applique quand on détermine α_1 et α_2 correspondant à une action donnée de la radiation sur le récepteur.

En déterminant les angles de rotation pour deux radiations convenablement choisies (l'une aussi éloignée, l'autre aussi proche d'une bande d'absorption que le dispositif expérimental utilisé le permettra) on obtiendra par le rapport de ces deux angles, le coefficient de dispersion rotatoire de la substance étudiée pour ces deux radiations, d'où on pourra tirer d'intéressantes déductions au point de vue analytique, qualitatif et quantitatif.

Pour utiliser cette méthode avec notre appareillage, plaçons la cuve ou un tube polarimétrique munis de faces en silice fondue, entre les deux prismes de Glan.

Mettons le moteur en marche après avoir embrayé le polariseur initialement réglé de façon à ce que $\rho_0 = 50^\circ$.

Si la solution est inactive, on obtient une image variable suivant la substance dissoute, la nature de la source, la sensibilité de l'émulsion. Mais, cette image présente un axe de symétrie correspondant à la position de croisement parfait. (Fig. 7).

Si la solution est active, elle va agir sur l'orientation du plan de polarisation et par suite, avancer ou reculer la position d'extinction totale selon qu'elle produit une rotation en sens inverse ou de même sens que celui du mouvement du polariseur. L'axe de symétrie des noircissements se déplace d'autant plus de sa position normale que la rotation produite par la substance, sera plus considérable. (Fig. 8).

En mesurant la distance, "l", qui, dans la radiation étudiée, sépare le point de symétrie obtenu de la position normale, il est facile de déterminer l'angle ρ dont la substance a fait tourner le plan de polarisation de la radiation considérée.

On a, en effet; $\rho = K \times l$
K étant un coefficient dépendant de la démultiplication utilisée.

On peut alors, calculer le pouvoir rotatoire spécifique et effectuer les dosages polarimétriques classiques.

Ces clichés se prêtent particulièrement bien à la détermination du rapport de dispersion entre deux radiations λ_1 et λ_2 .

Soit l_1 et l_2 les distances séparant respectivement dans ces radiations la position d'extinction observée, de la position normale. Le quotient l_1 / l_2 nous donne immédiatement la valeur de ce rapport.

Puisque nous pouvons opérer au voisinage des bandes d'absorption, il nous est facile d'enregistrer des anomalies de dispersion dues à l'effet COTTON, et permettant, en mettant à profit les méthodes de DARMOIS, de déduire de ces clichés des conclusions analytiques intéressantes.

A - Obtention des Spectrogrammes.

1^{re}) Cas Général

Ne sachant à priori si le corps à étudier est dextrogyre ou lévogyre, nous faisons un premier cliché, de façon à ce que l'axe d'extinction normal, tombe au milieu de la plaque. Pour obtenir ce résultat avec les démultiplications de spectrographe utilisé, nous emploierons les données suivantes :

de 0 à 10 mm	Spectre de Mercure
de 10 à 90 mm	" avec la lampe à Hydrogène, prisme tournant de 50° à 310°.
de 90 à 100 mm	" de Mercure.

Pratiquement, il y a lieu de faire une correction suivant la largeur de la fente de plaque. Si l'on donne à cette dernière une valeur de 2 mm, cette correction sera de 1 mm.

Dans le spectrographe réalisé, le polariseur se meut dans le sens de l'aiguille d'une montre. Si le corps est lévogyre, il aura pour effet d'avancer la position de l'axe de symétrie qui sera situé à une distance du commencement du cliché inférieure à celle que nous avons déterminée pour l'axe de symétrie normal.

Au contraire, si le corps est dextrogyre, la position correspondant à l'extinction complète sera retardée, et par suite, la distance séparant l'axe d'extinction du début du noircissement, sera plus grande.

2^{de}) Cliché Spécial

L'examen du spectrogramme que nous venons d'obtenir nous permet de réaliser les conditions optima capables de donner une meilleure précision du fait que l'on a déterminé le sens de la rotation. Si le corps à étudier est lévogyre, (extinction avancée) nous placerons l'axe normal (croisement des polariseurs) à 70 mm du début du spectre de rotation, ce qui nous donne les conditions d'obtention suivantes :

de 0 à 10 mm	Spectre de Mercure
de 10 à 90 mm	- de 87°5 à 347°5
de 90 à 100 mm	- de Mercure.

Etude du pouvoir et de la dispersion rotatoires
(Principe).

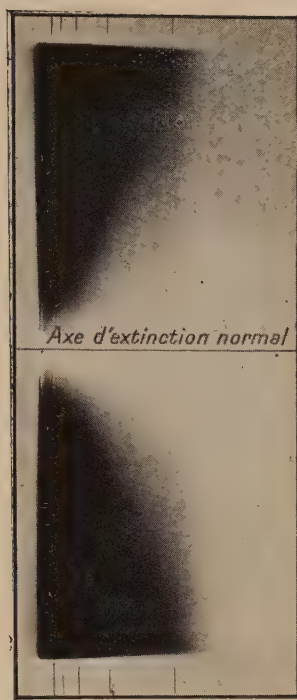


FIG. 7. — Corps inactif.

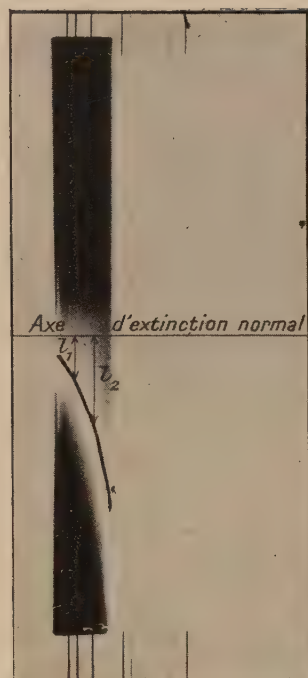


FIG. 8. — Corps dextrogyre.

Etude de la dispersion rotatoire de deux camphosulfonates de sodium isomères.



CLICHÉ 22.
Camphosulfonate 3.



CLICHÉ 23.
Camphosulfonate 10.

Dans le cas d'un corps dextrogyre (extinction retardée) nous obtiendrons le croisement parfait à 10 mm du début du spectre de rotation en utilisant la plaque de la manière suivante :

de 0 à 10 mm	Spectre de Mercure
de 10 à 80 mm	" de rotation du polariseur
de 90 à 100 mm	" de 12°5' à 272°5' de Mercure.

Nous pourrions être tentés d'utiliser la concentration maxima de la solution étudiée pour augmenter la précision.

Mais, notons que si l'on augmente ainsi la rotation produite, on augmente également l'absorption et on s'interdit de la sorte d'effectuer facilement des mesures à proximité des bandes d'absorption, c'est-à-dire dans la région du spectre où les rotations sont considérables et où ces déterminations présentent le plus d'intérêt pour l'étude de la dispersion.

C'est pourquoi, l'utilisation d'une boîte de vitesse permettant d'augmenter la durée d'exposition serait dans ce cas, fort utile.

La concentration devra donc être choisie selon les radiations que l'on désire étudier, et l'absorption de la substance.

B - Interprétation des Spectrogrammes

Si, l'on désigne par l , la distance exprimée en mm. qui sépare l'axe d'extinction obtenu, de l'axe théorique, la rotation due à la substance examinée, sous une épaisseur et une concentration données, est égale, avec la démultiplication utilisée, à : $l : 1 \times 125$.

La position de l'axe théorique est donnée par les conditions d'obtention du spectrogramme. Celle de l'axe d'extinction réel peut être déterminée en faisant la moyenne des positions de la fin et du commencement de noircissement, dans la radiation considérée.

1° - Mesure du pouvoir rotatoire.

Si l'on désigne par L_0 , L_1 et L_2 , les distances séparant respectivement le début du noircissement de l'axe théorique, de la disparition et de la réapparition du noircissement de la radiation considérée.

$$l \text{ sera égal à } \frac{(L_1 + L_2)}{2} - L_0 = \frac{L_1 + L_2 - 2L_0}{2}$$

Négatif pour un corps lévogyre.

Positif pour un corps dextrogyre.

Pour les démultiplications de l'appareil et pour les conditions d'obtention de cliché que nous venons d'établir, l'angle de rotation sera donné par les formules :

$$\text{dans le cas général } \hat{\alpha}_0 = \frac{L_1 + L_2 - 80}{2} \times 1,25$$

Pour un corps dextrogyre : $\hat{A}^0 = \frac{L_1 + L_2 - 20}{2} \times 1,25$

Pour un corps lévogyre : $\hat{A}^0 = \frac{L_1 + L_2 - 140}{2} \times 1,25$

L_1 et L_2 étant exprimées en millimètres.

La mesure de ces longueurs, facile à faire avec les dispositifs d'interprétation utilisés, permet donc la détermination des angles de rotation. Si l'on utilise un tube de 1/2 dm et si la solution a une concentration C, le pouvoir rotatoire sera obtenu en multipliant l'angle de rotation déterminé par 200/C.

2° - Mesure du rapport de dispersion rotatoire.

Soit L_1 et L_2 les longueurs mesurées pour une radiation λ_1

L'_1 et L'_2 celles observées pour une radiation λ_2

L_0 , la longueur correspondant à l'axe normal des noircissements,

le rapport de dispersion λ_1 / λ_2 est donné par la formule générale.

$$\frac{L_1 + L_2 - 2 L_0}{L'_1 + L'_2 - 2 L_0}$$

Si l'on utilise les conditions d'obtention des spectrogrammes que nous avons fixées, $2 L_0$ est égal à 80 pour le cas général, à 20 pour un spectrogramme de corps dextrogyre, à 140 dans l'étude d'un corps lévogyre.

Ainsi, la mesure de quatre longueurs permet de calculer le rapport de dispersion.

La mesure de ces longueurs, ainsi que la détermination des longueurs d'ondes des radiations est plus facile si l'on utilise comme source, la lampe à vapeur de mercure qui présente d'autre part, l'avantage par suite de la puissance de son émission de permettre d'effectuer des mesures dans des régions proches des bandes d'absorption. Mais, la lampe à hydrogène à l'avantage de permettre l'étude du phénomène d'une façon continue dans toute l'étendue du spectre.

APPLICATION

ETUDE DE MELANGES DE CAMPHOSULFONATES

Les camphosulfonates utilisés en thérapeutique sont souvent des mélanges de camphosulfonates 3 et 10 dont les actions physiologiques sont différentes.

Il est donc utile de pouvoir déterminer la nature d'une solution de ces produits.

Les méthodes classiques sont incapables de permettre une telle caractérisation avec les quantités de produits contenus dans une ampoule.

Nous avons donc entrepris l'étude de l'analyse spectrale de ces deux constituants et en avons déduit une méthode permettant de résoudre le double problème : pourcentage de camphosulfonate 3 et 10 du mélange utilisé et poids du mélange contenu dans l'ampoule. (Clichés 22 et 23).

Les tableaux I et II exposent les résultats de l'interprétation des spectrogrammes d'absorption, obtenus respectivement avec des solutions de 10% des camphosulfonates 10 et 3.

Ces résultats sont traduits par mes courbes I et II.

On en déduit que ces deux produits présentent des spectres d'absorption peu différents, bien que décalés d'environ 80 Å pour le maximum d'absorption, et de 40 Å pour le minimum.

Ces deux spectres se prêtent mal à une interprétation de spectres de mélanges, par suite de la position presque identique des bandes d'absorption et par l'intensité presque égale de ces bandes.

Les tableaux III et IV, d'où sont déduites les courbes III et IV, donnent les résultats de l'interprétation des clichés de rotation obtenus respectivement avec des solutions à 10% de camphosulfonates 10 et 3, placées dans un tube de 0,5 cm en utilisant comme source l'arc de mercure.

Dans les conditions de concentration et d'épaisseur, le pouvoir rotatoire est égal à 20 fois l'angle de rotation observé.

Ces tableaux donnent également les rotations observées au polarimètre à pénombre dans la radiation jaune du sodium.

Avec ces résultats nous avons calculé les rapports de dispersion pour diverses longueurs d'ondes. Ils sont réunis dans le tableau V.

D'autre part, le calcul donne la valeur des rapports de dispersion de mélanges :

M ₁	25% Camph. 10	-	75 % Camph. 3
M ₂	50% " "	"	50 % " "
M ₃	75% " "	"	25 % " "

Ces rapports permettent d'établir le tableau VI et de construire les courbes V.

Ces courbes montrent l'intérêt particulier du rapport 334I, Na pour lequel nous avons calculé avec précision les valeurs pour des pourcentages croissants de 10% en 10% (Tableau VII).

Enfin dans la zone de perméabilité relative, le calcul de la dispersion des constituants purs et des mélanges a permis de dresser le tableau VIII et de construire la courbe VI, concernant les valeurs du rapport de dispersion 2536/2373 pour différents pourcentages.

Utilisation des résultats obtenus.

La solution à étudier est placée dans un tube polarimétrique de 0dm5.

Son examen au polarimètre à pénombre donne une rotation de 2°25.

L'interprétation d'un spectrogramme de rotation donne pour la radiation 334I un angle de 27°.

Le rapport de dispersion du mélange est $\frac{27}{2,25} = 12$

La courbe V nous donne la composition du mélange :

80% Camphosulfonate 3

20% Camphosulfonate 10

Dans la radiation 334I, le pouvoir rotatoire du camphosulfonate 10 est 20 x 22°5 (Tableau III).

Celui du camphosulfonate 3 est 20 x 36°43 (Tableau IV).

La rotation observée 27° est la somme des rotations dues à 8/10 du poids du mélange de camphosulfonates et à 2/10 du même poids de camphosulfonate 10, la solution étant observée sous une épaisseur de 0,5.

On peut donc écrire :

$$27 = 20 \times 36,43 \times 0,5 \times \frac{8}{10} \frac{P}{V} + 20 \times 22,5 \times 0,5 \times \frac{2}{10} \frac{P}{V}$$

$$= 316 \times \frac{P}{V}$$

soit pour 100 cc $P = 2700/316 = 8\text{gr}5$.

L'ampoule étant de 5cc renferme donc 0gr425 d'un mélange de camphosulfonates renferment 80% soit 0gr34 de camphosulfonates 3 et 20% soit 0gr085 de camphosulfonate 10.

La quantité de solution nécessaire pour effectuer cette étude est de 1 cc. La solubilité maxima des camphosulfonates étant de 10%, 0gr10 de produit sont suffisants pour effectuer dans les meilleures conditions cette détermination.

En admettant une erreur de 1/4 de mm sur l'évaluation des longueurs de noircissements, l'erreur sur la détermination du rapport de dispersion dans le cas présent est de l'ordre de 2% ce qui donne pour la détermination des mesures effectuées une erreur de 4%.

La précision de la mesure est donc très bonne si l'on considère la faible quantité de produit sur laquelle elle porte.

C L I C H E n° 2I

Source lampe à Hydrogène

Fente 6/100^{mm}

de 10 à 100 Cuve de 0 à 9mm

mm 10 Camphosulfonate de Na 10 %

2 4.900
3 4.590
4 4.280
5 4.030
6 3.825
7 3.650
8 3.500
9 3.350
10 3.230
11 3.125
12 3.020
13 2.940
14 2.860
15 2.790
16 2.725
17 2.670
18 2.615
19 2.565
20 2.520
21 2.480
22 2.440
23 2.400
24 2.360
25 2.325
26 2.290
27 2.260
28 2.230
29 2.200
30 2.174
31 2.148
32 2.120
33 2.100

A°

épaisseur d'extinction

100
85
25
15
7
7.5
9
19
25
35
40
80
80
80
40
4
0
0

Tableau I

C L I C H E n° 22

Source lampe à Hydrogène

Fente 6/100 mm

de 10 à 100

Cuve de 0 à 9 mm

mm

λ 3 Camphosulfonates de Na 10%

2	4.900 A °
3	4.590
4	4.280
5	4.030
6	3.825
7	3.650
8	3.500
9	3.350
10	3.230
11	3.125
12	3.020
13	2.940
14	2.860
15	2.790
16	2.725
17	2.670
18	2.615
19	2.565
20	2.520
21	2.480
22	2.440
23	2.400
24	2.360
25	2.325
26	2.290
27	2.260
28	2.230
29	2.200
30	2.174
31	2.148
32	2.120
33	2.100

épaisseur d'extinction

100
15
5
3
4
5
7
15
20
30
40
75
129,25
152,75
82,25
10
2
0

Tableau II

C L I C H E Nº 23

Source Hg
de 10 à 90°

Fente 1/10mm
de 50 à 310°

10 Camphosulfonate de Na 10%

5.460 A°	+ 1° 125
4.358	+ 3° 12
4.077	+ 4° 5
4.046	
3.650	+ 9° 25
3.341	+ 22° 5
3.131	
3.125	
3.021	
2.957	
2.536	- 7° 5
2.482	
2.373	- 5°

Tableau III

CLICHE n° 24

Source Hg Fente 1/10^{mm}
de 10 à 90 de 50 ° à 310 °

3 Camphosulfonate de Na 10 %

5.460 A°	+ 3 ° 81
4.358	+ 7 ° 41
4.077	+ 9 ° 95
4.046	
3.650	+ 16 ° 87
3.341	+ 36 ° 43
3.131	
3.125	
3.021	
2.957	
2.536	- 3 ° 12
2.482	
2.373	- 0 ° 94

Tableau IV

DISPERSION DES CAMPHOSULFONATES PURS

	<u>10</u>	<u>3</u>
<u>4.358</u> Na	3.45	2.25
<u>4.077</u> Na	4.98	3.03
<u>3.650</u> Na	10.24	5.13
<u>3.34I</u> Na	24.9I	11.1
<u>2.536</u> 2.373	1.5	3.32

Tableau V

DISPERSION DES MELANGES

	<u>3 pur</u>	<u>M1</u>	<u>M2</u>	<u>M3</u>	<u>10 pur</u>
<u>4.358</u> Na	2,25	2,33	2,5I	2,8	3,45
<u>4.077</u> Na	3,03	3.16	3,34	3,9I	4,98
<u>3.650</u> Na	5,13	5,51	6,24	7,45	10,24
<u>3.34I</u> Na	11,1	12,14	14,08	17,35	24,9I

Tableau VI

DISPERSION DE MELANGES Na

3.341

Camphosulfonate

10

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

Camphosulfonate

3

10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

11,1 11,49 11,97 12,54 13,23 14,08, 15,12 16,49 18,33 20,71 24,9

Tableau VII

DISPERSION DE MELANGES

2.536

2.373

Camphosulfonate

10

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

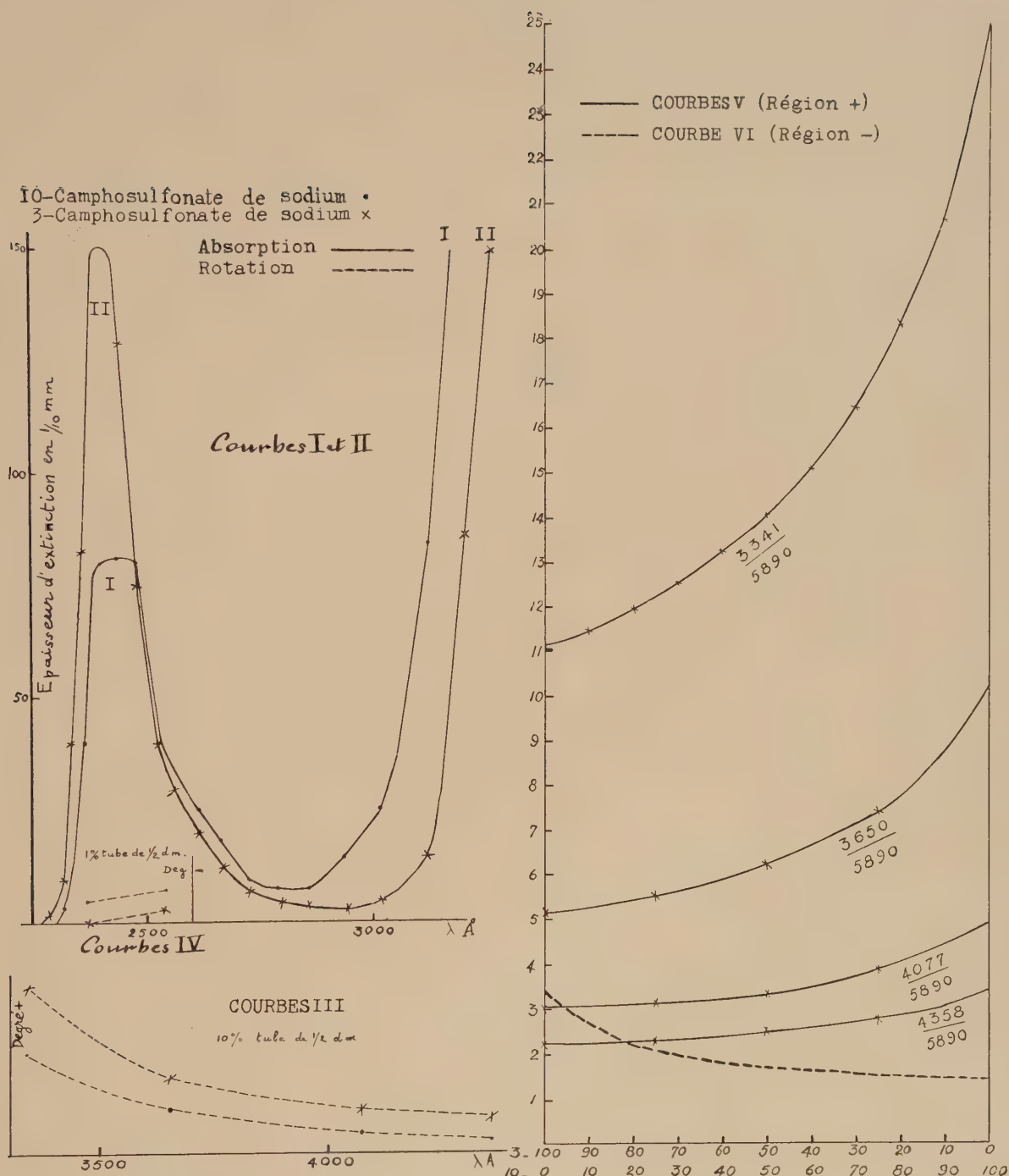
Camphosulfonate

3

10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

3,32 2,65 2,2 2,05 1,9 1,78 1,7 1,63 1,58 1.537 1,5

Tableau VIII



Etude de mélanges de Camphosulfonates de Sodium.

COURBES I et II. — Absorption des camphosulfonates purs.
 COURBES III et IV. — Pouvoir rotatoire des camphosulfonates purs.
 COURBES V et VI. — Dispersion rotatoire des mélanges.

CONCLUSIONS

L'analyse spectrale ultra-violettes permet d'étendre à de nombreuses substances possédant une "couleur" dans cette gamme de radiations, les procédés d'analyses utilisés dans le spectre visible.

Mais ces mesures nécessitent l'emploi d'appareillages coûteux et de manipulation délicate et n'ont été effectuées que dans des laboratoires spécialisés.

Le but des recherches poursuivies a été, le plus souvent la détermination de la structure des molécules et présente un très grand intérêt théorique.

Des applications pratiques permettant la caractérisation et le dosage de nombreuses substances ont été également effectuées mais leur généralisation se heurte au prix élevé de l'appareillage nécessaire et surtout à l'obligation d'avoir recours à un personnel très entraîné à ce genre de mesures.

Cependant, ces déterminations présentent au point de vue analytique, un intérêt considérable par suite de la faible quantité de substance nécessaire, substance qui, très souvent, demeure inaltérée. Il est alors possible d'obtenir des résultats que les procédés chimiques ne permettent pas d'atteindre, avec une précision largement suffisante.

C'est pourquoi, après avoir utilisé depuis plus de 20 ans à des fins analytiques, l'analyse spectrale ultra-violettes, en employant les dispositifs et les techniques successivement préconisées et en avoir éprouvé les avantages et les inconvénients respectifs, nous avons été amenés à créer un appareillage robuste, de maniement facile, permettant de mesurer divers phénomènes, et à mettre au point des méthodes simples, rapides et suffisamment précises, s'adaptant à chaque genre de détermination.

Nous nous sommes efforcés d'éliminer le plus possible les causes d'erreur en utilisant les récepteurs comme appareils de zéro, c'est-à-dire, en produisant sur eux, par un procédé mesurable, une action identique à celle du phénomène étudié.

Parmi ces procédés, nous avons choisi un système composé de deux prismes de GLAN, présentant sur les autres dispositifs réducteurs de flux, l'avantage de ne dépendre que d'une donnée géométrique, sans interposition de substances absorbantes et sans variation de surface du faisceau lumineux. Il se prête facilement à la numération en densité optique et peut être utilisé pour l'étude de des phénomènes de polarisation.

Pour diverses raisons, nous avons préféré l'usage du spectrographe et de la plaque photographique à celui du monochromateur et de la cellule photoélectrique. D'abord, nous observons le phénomène étudié au même instant dans toute l'étendue du spectre, ce

qui présente un grand intérêt lorsqu'on expérimente sur des produits susceptibles de s'altérer rapidement sous des influences diverses, chimiques ou physiques. D'autre part on obtient un document photographique d'une valeur indiscutable en cas d'expertise.

Nous avons donc réalisé un spectrographe susceptible de donner après un minimum de mesures préliminaires, un spectrogramme dont l'interprétation conduise à des résultats incontestables et contrôlables.

Grâce à un dispositif d'entraînement, commandé par un moteur synchrone, cet appareil enregistre automatiquement sur une plaque photographique les effets dûs, soit à une variation de l'épaisseur d'une solution, soit à la réduction progressive du flux par suite du croisement croissant des prismes de GLAN.

On observe sur le spectrogramme obtenu des noircissements progressivement décroissants, variant dans chaque radiation avec l'intensité du phénomène étudié. La position d'un noircissement donné permet donc de déterminer d'une part, la longueur d'onde de la radiation intéressée et d'autre part, les conditions expérimentales (épaisseur de la solution, angle de croisement des polariseurs) produisant ce noircissement, en tenant compte des épaisseurs et des angles de croisement initiaux, ainsi que des démultiplications mécaniques. Les résultats obtenus sont d'une précision suffisante pour les applications envisagées. Cependant, il serait possible de les améliorer en adaptant au dispositif mécanique une boîte de vitesse permettant de faire varier les démultiplications et les temps d'exposition.

Pour rendre facile l'interprétation de ces spectrogrammes, nous avons dressé des tableaux permettant de transformer immédiatement des longueurs de noircissement, en épaisseur de cuve, angle de croisement ou densité optique et de déterminer la longueur d'onde de la radiation étudiée.

L'interprétation peut se faire très simplement en plaçant convenablement le spectrogramme sur une paline quadrillée, et en observant soit la position de la fin du noircissement, soit la disparition du quadrillage (limite de transparence).

L'interprétation est encore plus facile si on fixe des conditions précises d'obtention de spectrogramme et si l'on établit le quadrillage correspondant, donnant directement longueurs d'onde, épaisseurs de cuve, angles de croisement ou densité optique, sans avoir besoin de consulter les tables de correspondance. Ce quadrillage est réalisé à la même échelle que le spectrogramme, après superposition convenable, il est possible soit de faire l'interprétation directe, soit, à l'aide d'un agrandisseur photographique, d'obtenir sur papier contraste une image étalonnée et agrandie d'interprétation très facile.

On évite ainsi l'emploi de microphotomètres, appareils coûteux et délicats et les déterminations sont excessivement rapides. Cependant, pour certaines mesures, l'emploi d'un microphotomètre est indispensable (étude des sources et des récepteurs).

Nous avons, d'autre part, imaginé des méthodes capables de résoudre de nombreux problèmes en utilisant, dans des formules très simples, les résultats numériques donnés par l'interprétation des spectrogrammes dont les conditions d'obtention sont telles que sont éliminées le plus possible les causes d'erreur (durée de l'exposition, du développement, influence du solvant, etc ...).

Puis, nous avons exposé l'application de ces méthodes pour l'étude des sources de radiations, des émulsions photographiques, la diagnose et le dosage de solutions et de corps solides abondants, la mesure du pouvoir et de la dispersion rotatoires.

Parmi les nombreuses mesures que nous avons effectuées, nous avons choisi, pour chaque cas envisagé, des exemples montrant plus particulièrement l'intérêt de l'utilisation de l'analyse spectrale ultra-violette.

Les exemples que nous avons exposés indiquent comment apprécier les sources et les émulsions utilisées et en fixer rationnellement les conditions d'emploi, comment identifier et doser soit des corps purs, soit des mélanges par l'étude de leur absorption ou de leur dispersion rotatoire.

Ils montrent qu'il est ainsi possible, avec des quantités minimales de produits, de résoudre des problèmes analytiques particulièrement délicats.

En terminant, signalons que les appareillages que nous avons réalisés sont susceptibles d'être utilisés pour d'autres mesures que celles que nous avons étudiées dans ce travail.

C'est ainsi qu'en éclairant latéralement la substance étudiée avec une source monochromatique (obtenue par monochromateur ou par emploi de filtres) il est possible de mettre en évidence des spectres de fluorescence et d'étudier quantitativement ce phénomène par réduction à l'aide du polariseur tournant en utilisant les méthodes que nous avons exposées dans l'étude des sources de radiations.

D'autre part, par suite de l'entraînement de la plaque par un moteur synchrone, donc de vitesse rigoureusement constante, on peut effectuer l'étude de la cinétique d'une réaction produisant une transformation du spectre, soit simplement en fonction du temps, soit par l'action d'un phénomène physique ou d'un réactif chimique, l'intensité du phénomène ou la quantité de réactif mise en oeuvre pouvant être automatiquement réglée par le moteur entraînant la plaque.

B I B L I O G R A P H I E

- 1-.V.HENRI Physik. Z. 1913-14-515
- 2-.Mme RAMART-LUCAS, Traité de Chimie Organique de GRIGNARD
Tome II, Fasc. I. 59-142.
- 3-.R.FABRE, H. GEORGE & Ed. BAYLE - Bull. Soc. Chim. Biol. 1925-7-1168
- 4-.R.FABRE & H. SIMONNET - Ann. Physiol. & Phys. Chim. Biol. 1928-4-531
- 5-.V. BRUSTIER - Thèse Doctorat Médecine, TOULOUSE 1926.
- 6-.V. BRUSTIER - Bull. Soc. Chim. 1934-1-712.
- 7-.A. ANDANT, Thèse Doctorat Pharmacie, PARIS 1926
- 8-.L. PECHON, Thèse Doctorat Pharmacie, PARIS 1931
- 9-.E. DARMOIS, Traité de Chimie Organique de GRIGNARD
Tome II, Fasc. I. 23.
- 10-.E. DARMOIS - Ann. Chim. Phys. 1911-22-247
- 11-.E. DARMOIS - Trans. Farad. Soci. 1914-10-80
- 12-.G. BRUHAT, Thèse, PARIS 1914
- 13-.E. DARMOIS, Ann. de Phys. 1928-10-70
- 14-.R. DESCAMPS, C.R. 1927-184-1543
- 15-.G. BRUHAT & R. LEGRIS, C.R. 1929-189-745
- 16-.G. BRUHAT & R. LEGRIS, C.R. 1929-189-904
- 17-.R. LUCAS, Ann. de Phys. 1928-9-381
- 18-.E. DARMOIS, Bull. Soc. Chim. pass. 1924-1926
- 19-.E. DARMOIS, Bull. Soc. Chim. Belge 1927-36-64
- 20-.E. DARMOIS & J. MARTIN - J. Chim. Phys. 1931-28-149
- 21-.R. DESCAMPS, C.R. 1926-182-22
- 22-.G. BRUHAT & J. THOUVENIN, C.R. 1931-193-843.
- 23-.G. BRUHAT & P. GRIVET, C.R. 1934-199-1034
- 24-.G. BRUHAT & L. WEILL, C.R. 1935-201-887
- 25-.C. LORMAND & P. GESTEAU, Chimie Industrie 1934-32-104
- 26-.A. JOBIN & G. YVON, Revue d'Optique 1936-15-19
- 27-.G. BRUHAT & M. PAUTHENIER, C.R. 1926-182-888
- 28-.G. BRUHAT & P. CHATELAIN, C.R. 1932-195-370
- 29-.G. BRUHAT & A. GUINIER, C.R. 1933-196-762 Revue Opt. 1933-12-396
- 30-.A. COTTON & R. DESCAMPS, C.R. 1926-182-22

- 31-. P.GESTEAU . J.Pharm.Chim. 1937-25-105
 - 32-. R.FABRE & L.AMY, J.Pharm.Chim. 1935-22-5
 - 33-. C.WINTHER . Z.Wiss.Phot. 1923-22-125
 - 34-. A.ANDANT, Revue Optique 1930-2-316
 - 35-. P.GESTEAU, J.Pharm.Chim. 1936-24-201
 - 36-. P.GESTEAU, C.R. 1938-206-1630
 - 37-. P.GESTEAU, Revue d'Optique 1940-19-113
 - 38-. P.GESTEAU, C.R. 1938-206-1806
-

TABLE DES MATIERES

Introduction	1
Généralités sur l'Analyse Spectrale	5
Appareillages réalisés	12
Etude des Sources de Radiations	26
Etude de la Sensibilité d'un Récepteur	32
Etude de l'Absorption	37
Etude du Pouvoir et de la Dispersion Rotatoire	58
Conclusions	70
Bibliographie	73

E R R A T U M

Par suite de difficultés dactylographiques, dans tout le texte, Å a été écrit A°.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

Utilisation des Spectres d'Absorption dans
l'Ultra-Violet pour la détermination de la
structure des hétérosides.

Vu et approuvé :

Paris, le 15 Mars 1949.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Jean CABANNES

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

Jean SARRAILH

